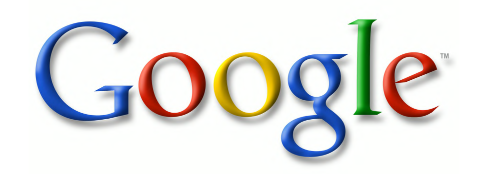
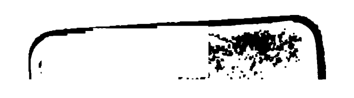








ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXIII.

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY ET Cie,
PLACE SORBONNE, N° 2.

[redacted]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTE-TROISIÈME.

PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1836.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Notice sur les Caves de Roquefort;

PAR MARCEL DE SERRES.

Les fromages de Roquefort (Aveyron) ont acquis depuis long-temps une grande célébrité; cette célébrité remonte même à une assez haute antiquité, car Pline le naturaliste, qui écrivait vers le milieu du premier siècle de notre ère, en parle et nous fait de leur bonté le plus pompeux éloge (1). Aussi donnent-ils lieu à un com-

(1) Le passage de Pline est ainsi conçu : *Laus caseo Romæ, ubi omnium gentium bona cominùs judicantur è provincià Nemausensi, præcipuè Lesuræ Gabalicique pagi.* Ce passage a été traduit par Poinsinet de Sivry de la manière suivante : « A Rome, ce rendez-« vous des productions de tous les pays du monde, et où, par con-« séquent, on peut comparer de près leur qualité, on estime princi-« palement entre les fromages qui viennent des provinces romaines, « et particulièrement de celle de Nismes, tant celui du mont de Lo-

merce aussi étendu que lucratif, et l'on évalue à plus d'un million la somme que leur vente laisse annuellement dans le pays.

Ce n'est point sur la fabrication des fromages que nous appellerons l'attention des physiciens, nous la fixerons seulement sur les particularités que présentent les caves où on les prépare. Pour bien faire saisir les phénomènes qui s'y passent, on nous permettra d'entrer dans quelques détails nécessaires à leur explication.

Dans la partie sud-est du département de l'Aveyron entre les vallées de l'Ergue et du Tarn, s'étend sur une longueur de huit à neuf lieues et une largeur de quatre à cinq, le Causse du Larzac, le plus vaste et peut-être le plus élevé des plateaux calcaires secondaires de l'Aveyron.

Sur le revers nord-ouest de ce plateau, sont situées les caves ou grottes dans lesquelles on prépare les fromages de Roquefort, principales sources de la prospérité de cette contrée. On pique singulièrement la curiosité de l'observateur qui les visite en lui apprenant que le même lait de brebis et de chèvre, qui donne ces

« zère au Gévaudan, que du pays voisin. » (*Histoire naturelle de Pline*, t. IV, ch. 42, p. 438, Paris, 1772.) A cet égard, Chaptal observe que comme les fromages de Roquefort sont, depuis long-temps, bien plus recherchés que ceux de la Lozère, il est probable que le naturaliste de Rome a confondu les seconds avec les premiers.

D'un autre côté, si les fromages jetés autrefois dans le lac du mont Hélanus par les paysans du Gévaudan alors idolâtres, étaient de Roquefort, ainsi que le présume Marcorelle, l'opinion de Chaptal serait tout-à-fait fondée, car cette cérémonie se rapporte aux premiers siècles de l'ère chrétienne. Elle ne fut en effet abolie par saint Hilaire, évêque de Mende, que vers l'an 550.

fromages si prisés par les gourmets, transporté ailleurs, n'en produit plus de pareils. Il y a plus encore ; d'après les habitans, ce serait dans une seule rue du village que l'on préparerait ces excellens fromages qui parmi tous leurs avantages ont celui de se conserver, les caves où ils sont préparés arrêtant, par suite de la basse température qui y règne à peu près constamment, les effets de la putréfaction.

Ces faits paraissent si extraordinaires, que l'on est porté à les croire exagérés ; ce n'est aussi qu'après s'être assuré de leur exactitude, qu'on cherche à les concevoir et à les expliquer. Notre premier examen se dirigea donc sur la position du village de Roquefort et particulièrement sur celle de la rue des caves.

Ce village est situé vers la partie supérieure d'une montagne calcaire élevée d'environ 550 mètres au dessus de la vallée dans laquelle coule le Cernon. Il n'est distant du sommet de la montagne contre laquelle il est adossé que de 150 mètres. La direction la plus générale de cette montagne se trouve de l'est à l'ouest, tandis que celle de deux petits rameaux parallèles qui s'en détachent et forment en quelque sorte les barrières naturelles des caves de la fameuse rue, est du sud au nord. Enfin, vers l'extrémité méridionale de cette rue, au dessus de son niveau, s'élève un immense rocher isolé d'une hauteur d'environ 100 mètres, lequel sépare et partage à l'ouest les premières caves dites *Delmas*, réputées dans le pays pour être celles qui donnent les meilleurs fromages.

C'est entre ces deux rameaux parallèles qu'ont été construites les caves de Roquefort, du moins celles de cette rue privilégiée qui donne les fromages les plus es-

timés. Cette position rend du reste cette rue exposée à des courans d'air presque continuels, courans d'air froid qui vous pénètrent et vous glacent, même en été.

Mais à quoi tiennent de pareils effets? En cherchant la solution de ce singulier problème, il nous a paru qu'il dépendait d'une infinité de circonstances, parmi lesquelles on doit comprendre le courant d'air continuel qui, de la partie supérieure de la montagne, s'engouffre entre les deux rameaux parallèles que bordent à l'est et à l'ouest la rue des Caves, courant dont la température paraît constamment au dessous de celledes couches d'air inférieures. En effet, l'air apporté par ce courant, d'autant plus violent que le vent vient du sud, a généralement une température assez basse, puisqu'il dérive du plateau élevé du Larzac, dont la température est constamment inférieure à celle de l'air qui repose sur le village de Roquefort. Par suite de sa plus grande densité, l'air apporté par le courant supérieur tend à se précipiter vers les couches inférieures, constamment échauffées par le contact des couches terrestres (1). Ces effets sont aussi à peu près constans, et ils ont lieu d'une manière d'autant plus marquée, que la différence entre la température des

---

(1) On pourrait cependant remarquer que si l'air du Larzac est constamment plus froid que les couches d'air inférieures qui reposent sur le village de Roquefort, il est aussi plus raréfié, et que dès lors il doit plutôt tendre à s'élever qu'à descendre. Il devrait en être ainsi si sa densité n'était pas plus grande par l'abaissement de sa température que ne l'est sa raréfaction, suite de l'élévation de la montagne sur laquelle il repose. Aussi le courant supérieur se précipite-t-il constamment vers le village de Roquefort, surtout dans la fameuse rue, par suite des circonstances que nous avons indiquées.

couches d'air est plus considérable, comme cela arrive particulièrement en été; cette cause n'est pas sans doute sans quelque influence sur toutes celles qui contribuent à maintenir constamment basse la température des caves de la fameuse rue.

Cette cause, toute puissante qu'on doive la supposer, paraît cependant bien faible pour produire la température extrêmement basse qui constamment règne dans les caves à fromage; il faut donc en chercher une autre pour se rendre raison de ce phénomène. En examinant avec attention l'intérieur des caves de la fameuse rue, on remarque que les rochers contre lesquels elles sont situées offrent de nombreuses fissures ou fentes, desquelles s'échappent des courans d'air froid, courans assez forts pour éteindre d'une manière instantanée un flambeau allumé placé vers leur ouverture. Ces fissures, d'où sortent ces vents continuels, semblent succéder à des cavités souterraines plus ou moins considérables, qui communiquent au dehors et avec l'air extérieur par d'autres crevasses. Quant aux fentes desquelles s'échappent les vents froids, elles sont donc situées à la base de la montagne de Roquefort, et du côté opposé à l'ouverture extérieure de ces crevasses. La température intérieure de ces cavités paraît être à peu près constante, elle se maintient du moins plutôt au dessous qu'au dessus de la moyenne du pays; ce serait donc dans ces cavités que résiderait la cause principale des courans d'air froid qui se produisent dans les caves de Roquefort et qui leur donnent une si haute importance commerciale. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'un thermomètre qu'on a laissé prendre la température intérieure de ces caves et se

mettre en équilibre avec elles, baisse constamment, lorsqu'on l'expose à l'ouverture d'un soupirail ou de ces bonnes caves de Roquefort.

Ainsi, en été, l'air souterrain étant plus froid et par conséquent plus pesant que l'air extérieur, doit s'écouler par les ouvertures inférieures ou les fentes, de la même manière qu'un liquide qui s'échappe d'un vase. Il en résulte un courant d'air froid sortant par le bas et un courant d'air chaud qui entre par le haut. En hiver, le courant a toujours lieu, mais dans un sens tout-à-fait différent; l'air intérieur étant spécifiquement plus léger que le reste de l'atmosphère, s'élève, et alors le sens des courans est complétement interverti. On conçoit facilement que, dans l'un et dans l'autre cas, la vitesse de l'air est d'autant plus grande que la différence des densités au dehors et au dedans est elle-même plus considérable.

Il n'est pas moins facile de se rendre compte comment les cavités souterraines ne s'échauffent pas, restent au dessous du tempéré et quelquefois même ont une température inférieure à celle de la glace fondante; elle y est maintenue par l'évaporation qui y a lieu, et cette évaporation suffit pour rendre cette température constamment basse, puisque l'air qui pénètre dans ces cavités est sec, et que d'ailleurs il s'y renouvelle d'une manière continue. Cependant on peut présumer que leur température intérieure s'élève peu à peu en été, mais avec une lenteur telle, que son maximum n'a guère lieu qu'en automne, circonstance qui favorise la rentrée de l'air dès les premiers froids.

On peut encore admettre qu'il existe probablement,

dans les grandes cavités intérieures avec lesquelles communiquent les fissures, et d'où sortent les vents froids, des glaces perpétuelles. En passant sur ces masses de glaces, l'air qui s'introduit par les crevassses et vient sortir par les fissures ne peut que baisser considérablement dans sa température; dès lors il n'est pas étonnant qu'il apporte constamment un courant d'air froid dans l'intérieur des caves. On doit d'autant plus le supposer qu'une source qui sort du même rocher, au pied duquel sont adossées les caves, a une température constamment inférieure à la moyenne du village de Roquefort. Nous l'avons trouvée de + 6° R. (+ 7° 50 cent.) le jour où nous avons visité les caves, c'est-à-dire, seulement supérieure d'un degré aux caves les plus froides, et inférieure de deux degrés à la température extérieure (1).

Cette observation est d'autant plus digne d'être mentionnée, qu'il en est tout autrement des sources situées auprès du village, et dont la température est à peu près égale à la moyenne de cette localité. A la vérité, on pourrait faire remarquer contrairement à cette hypothèse que si les courans d'air apportés dans les caves de Roquefort passent sur des masses de glace ou de neige qu'ils doivent tendre à liquéfier et à vaporiser, les caves qui les recevraient devraient être non seulement froides, mais humides; or il est de fait que ces caves sont plutôt sèches qu'humides : en effet, le sel que l'on met sur les

(1) La basse température de cette source est d'autant plus remarquable que son issue est assez éloignée du rocher au pied duquel sont situées les caves de Roquefort. Ainsi, dans son trajet, la température ne peut que s'élever et perdre celle qu'elle avait dans l'origine.

fromages sont long-temps à se fendre par suite de la sécheresse de l'air dans lequel ils sont placés. On ne peut guère, ce semble, concevoir cette difficulté qu'en se rappelant avec quelle lenteur un courant d'air froid qui passe sur de grandes masses d'eau liquide s'en charge, et que ce n'est qu'au bout d'un temps extrêmement long qu'il s'en sature d'une manière complète.

Une expérience bien simple et que nous n'avons pas eu le temps de faire, serait peut-être propre à confirmer ou à détruire cette supposition. On pourrait apprécier, avec de bons hygromètres, l'état de l'air qui sort des fissures et qui pénètre dans les caves, et le comparer avec l'humidité habituelle de l'air du Larzac : cette comparaison permettrait de reconnaître la différence qui existe entre ces deux masses d'air sous le rapport de leur humidité, tandis qu'à l'aide du thermomètre et du baromètre on pourrait en évaluer en même temps la température et la densité.

Du reste une évaporation abondante semble suffisante pour concevoir comment les cavités souterraines d'où s'échappent les courans d'air qui se répandent dans les caves de Roquefort, restent constamment froides pendant toute la belle saison. Dès lors on comprend facilement comment, en hiver, le courant ascensionnel y est à peu près nul ou du moins très faible, et pourquoi, par suite de cette circonstance, l'équilibre de température s'y trouve à peu près rétabli. Les faits que l'on observe dans les caves de Roquefort se passent également dans une infinité d'autres lieux. Ainsi, dans la grotte de Gerolstein, sur les bords du Rhin, le vent qui en sort

en été est très humide et tellement froid, qu'il tapisse d'une couche de glace fort épaisse les rochers exposés à son souffle; mais comme en hiver un pareil courant n'a plus lieu, la glace cesse de se déposer (1).

De pareils courans d'air alternatifs sont, du reste, fréquens dans les exploitations des mines. Ainsi, toutes les fois qu'une galerie a jour par deux ouvertures pratiquées à des niveaux différens, il s'y établit un courant d'air ascendant en hiver, et descendant en été; à une certaine époque intermédiaire, il n'y a aucun mouvement. L'explication de ces faits, fort communs dans les galeries des mines, est absolument la même que celle des vents froids souterrains, et particulièrement de ceux que l'on observe dans les caves de Roquefort.

Seulement, d'autres causes s'ajoutent à celle-ci, qui est la plus influente, pour maintenir ces caves dans une température constamment abaissée; parmi ces causes, on peut signaler la grande saillie, ainsi que l'élévation des rochers au pied desquels sont situées les caves de la fameuse rue, le soleil n'éclairant que pendant quelques instans du jour, du moins en hiver, les murailles extérieures qui les ferment. Le rocher isolé placé à l'extrémité méridionale empêche également les rayons du

---

(1) De pareilles circonstances ne paraissent pas se rencontrer dans les caves de Roquefort; du moins les courans qui y apportent de l'air froid n'y entraînent pas en même temps de l'air humide, qui serait infiniment désavantageux à la conservation des fromages que l'on y prépare; c'est aussi une des principales difficultés qu'ont éprouvées tous ceux qui ont tenté d'établir des caves analogues à celles de Roquefort, difficultés que l'on pourrait peut-être surmonter en suivant le procédé que nous indiquerons plus tard.

soleil d'échauffer les murailles qui le circonscrivent, par suite, il n'est pas sans influence sur leur tempéra ture. C'est principalement sur les caves dites *Delmas* que ce rocher projette son ombre ; celles-ci, regardé dans le pays comme les plus fraîches de toutes, sont aussi les meilleures, c'est-à-dire celles d'où sortent les fromages du goût le plus exquis et qui se conservent le plus long-temps.

En observant avec soin la température de l'air extérieur à l'ombre, le 22 mars 1835, jour auquel nous avons visité les caves de Roquefort, nous l'avons trouvée de + 8° R. (+ 10° cent.), tandis que celle des caves *Delmas* était d + 5° R. (6° 25 c.) (1). Quant à la température des caves *Laumière*, la plus faible que nous y ayons observée a été de + 6° 20 R. (+ 7° 8 cent.). Cette dernière, quoique plus rapprochée de la température de l'air extérieur, était pourtant à cette époque sensiblement au dessous, mais elle était bien supérieure à celle des caves *Delmas*.

Ces faits semblent annoncer l'influence qu'exerce la position des caves sur leur température ; du moins les plus rapprochées du courant d'air extérieur dont nous venons de parler, qui offrent en même temps le plus de fissures dans leur intérieur, et qui sont les plus abritées des rayons du soleil, sont aussi les plus froides, e

---

(1) On sera peut-être étonné de voir que nous avons indiqué les deux termes des thermomètres de Réaumur et centigrade ; nous avons suivi cette marche, afin de rendre nos observations plus faciles è re saisies par les fabricans de Roquefort qui font uniquement usage du thermomètre de Réaumur, et des savans qui ne se servent que du thermomètre centigrade.

celles où se fabriquent les fromages de la meilleure qualité.

Si nous devons ajouter foi aux observations de M. Laumière, et que nous avons extraites de son registre, des différences plus considérables que celles que nous avons signalées existeraient entre la température des bonnes caves de Roquefort et celle des autres du village. Ainsi, d'après M. Laumière, l'air de cette rue aurait eu, le 19 août 1827, une température de + 16° R. (+ 20° cent.), tandis qu'à la même époque celle des caves aurait varié entre 3° et 4° R. (+ 3° 75 et 5° cent.). Leur vestibule n'avait pour lors qu'une température de + 10° R. (+ 12° 50 c.), c'est-à-dire qu'elle était de + 6° R. (+ 7° 50 cent.) inférieure à celle de l'air extérieur. Quant aux autres, situées assez loin de la fameuse rue, la température la plus basse observée dans celle dite de *Pommarède*, aurait été supérieure à celle du vestibule des premières; cette dernière étant égale à + 11° R. (+ 13° 75 cent.), tandis qu'à la même époque la cave dite de Molinier avait + 14° R. (+ 17° cent.), chaleur pourtant encore inférieure à celle de l'air extérieur, de 2° 50 centigrade.

Ces faits peuvent nous faire concevoir pourquoi les tentatives exécutées jusqu'à ce jour, pour obtenir des caves aussi favorables à la préparation des fromages que le sont celles de Roquefort, ont été généralement infructueuses. Sans doute ces caves ont bien été construites dans des lieux profonds et abrités des rayons du soleil, mais ce que l'on n'a pas même tenté de leur donner, c'est la basse température dont elles jouissent, et qui en fait tout le mérite. On y parviendrait peut-être en pla-

çant auprès d'elles des glacières artificielles disposées de manière à y introduire des courans continuels d'air froid, analogues à ceux qui pénètrent dans les bonnes caves de Roquefort par les nombreuses fissures des rochers au pied desquels elles sont placées (1).

Quant aux caves considérées en elles-mêmes, elles sont loin d'être grandes et spacieuses, comme on serait tenté de le supposer, en pensant au prix excessif auquel se vendent celles de la fameuse rue; ainsi, celles de M. Delmas ont coûté 215,000 francs au négociant qui les possède aujourd'hui, quoique certainement elles n'aient pas nécessité une dépense de 12,000 francs. Cependant ces caves sont fort petites, fort étroites et fort sales. Divisées de bas en haut par des planches destinées à recevoir les fromages, elles ont aussi plusieurs étages. Ce ne sont donc point de vastes grottes souterraines ni des cavités plus ou moins spacieuses pratiquées au dessous du sol, mais de simples et modestes bâtisses adossées au rocher, dont les soupiraux y entretiennent une étonnante fraîcheur. Ce qui leur donne un si grand prix n'est point leur vaste étendue ni leur élévation; car les plus hautes ont au plus de dix à douze mètres au dessus

---

(1) Comme deux conditions semblent nécessaires pour la préparation des fromages de Roquefort, si, pour y parvenir, on plaçait auprès des cavesdes glacières artificielles, il faudrait prendre quelques précautions, et, par exemple, celle de faire passer les courans d'air dans des tuyaux particuliers. De cette manière on n'introduirait dans les caves que des courans d'air à la fois sec et froid, double circonstance qui paraît indispensable à ce genre de fabrication. Enfin il est également sensible qu'il serait avantageux de n'y introduire que des courans dont la température fût la plus basse possible.

du sol ; mais leur basse température. En un mot, ce que l'on achète réellement, ce sont les courans d'air froid, auxquels l'on doit, ce semble, attribuer leur fraîcheur. Sans doute l'absence de toute lumière et d'une communication directe avec l'air extérieur peut y maintenir une basse température, mais ces circonstances ne sauraient la produire et la déterminer. Il paraît donc que l'on doit attribuer la bonté des fromages de Roquefort aux courans d'air froid que les fissures apportent sans cesse dans les caves, car leur basse température ne peut dépendre de leur enfoncement au dessous du sol ou de leur profondeur, leur niveau le plus inférieur étant égal à celui de la rue dans laquelle elles sont placées. La manipulation n'y est peut-être pas non plus sans quelque influence, et il en est probablement de même de la qualité du lait de brebis qui sert à les confectionner; mais ces circonstances paraissent être tout-à-fait secondaires. S'il faut en croire les plus habiles manipulateurs de Roquefort, le lait le meilleur serait celui de deux fermes assez rapprochées de ce village, nommées *le Mat* et *le Busquet;* et, d'après eux, ce lait porté dans les bonnes caves donnerait ensuite les fromages de la meilleure qualité, et ceux qui se conserveraient le plus long-temps.

On nous pardonnera la longue discussion à laquelle nous venons de nous livrer, à raison de l'intérêt que présente un phénomène qui, après avoir occupé la sagacité de Chaptal, a aussi éveillé l'attention de M. Girou de Buzareingues, physicien aussi distingué qu'agronome habile (1). Chaptal avait principalement fixé son atten-

---

(1) Voyez son Mémoire sur les Caves de Roquefort, *Annales de Chimie*, t. XLV, p. 362.

tion sur la préparation des fromages de Roquefort, et il avait même indiqué plusieurs améliorations à apporter dans cette préparation. Nous ignorons si elles ont eu lieu, les caves ne recelant pas la moindre trace de fromages à l'époque où nous les avons visitées (1).

Du reste, d'après le célèbre chimiste de Montpellier, comme d'après nous, la fraîcheur des caves dépendrait des courans d'air apportés par les fissures; aussi Chaptal observe-t-il que le jour où il les visita, le thermomètre qui, à l'ombre et à l'air extérieur, se maintenait à + 23° R., descendit à + 4° R., après un quart d'heure d'exposition dans le voisinage d'une de ces fissures. D'après lui, la température de ces caves serait très variable, soit à raison de leur exposition et de la chaleur de l'atmosphère, soit enfin à cause de la nature et de la direction du vent régnant. Il lui a paru enfin que, plus l'air extérieur était chaud, plus les caves étaient froides, parce qu'alors le courant était plus fort; il a encore admis que le vent du sud en favorisait singulièrement la fraîcheur, et l'on pourra juger d'après ce que nous avons déjà fait observer, si cette supposition de Chaptal peut réellement être admise.

Telles sont les principales observations que ce chimiste a faites sur ces caves, et ces observations sont loin, ainsi que celles qui leur ont succédé, d'avoir résolu une question qui mérite à la fois l'attention du naturaliste et du physicien. Puissions-nous avoir été plus heureux que les observateurs qui nous ont précédés dans l'explication de ce singulier phénomène.

---

(1) *Annales de Chimie*, t. IV, p. 31.

Mémoire sur la Glycérine;

PAR J. PELOUZE.

Lorsque la plupart des matières grasses neutres sont soumises à l'action des alcalis caustiques, elles donnent naissance à des acides particuliers et à une matière soluble dans l'eau, d'une saveur douce et sucrée, que Scheèle fit connaître sous le nom de *principe doux des huiles* et que plus tard M. Chevreul désigna sous celui de glycérine. L'étude de cette dernière substance présente un degré d'intérêt fort élevé, parce que non seulement sa production est intimement liée à celle des principaux acides gras, mais encore parce qu'elle est une des bases de la théorie de plusieurs grands phénomènes, particulièrement de ceux de la saponification.

Depuis Scheèle, M. Chevreul est le seul chimiste qui se soit occupé de la glycérine, et c'est à lui que l'on doit à peu près tout ce que l'on sait de cette substance. Il en a décrit les principales propriétés et s'est surtout attaché à fixer les circonstances nombreuses dans lesquelles elle se forme.

La glycérine est un liquide incristallisable, d'une couleur très légèrement jaunâtre, sans odeur, d'une saveur franchement sucrée, d'une densité de 1,280 à + 15°, soluble en toutes proportious dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther sulfurique. Soumise à l'action de la chaleur elle se divise en deux parties dont l'une se volatilise sans altération, et l'autre se décompose en

huiles empyreumatiques, acide acétique, gaz inflammables et en un résidu charbonneux.

La glycérine, nonobstant son état presque solide, jouit d'un pouvoir dissolvant très considérable sur une foule de corps, et sous ce rapport, à peine le cède-t-elle à l'eau elle-même, dont au reste elle se rapproche beaucoup quant à la nature et à la proportion des substances qu'elle est susceptible de dissoudre. C'est ainsi qu'elle dissout les acides végétaux, tous les sels déliquescens, beaucoup d'autres qui ne le sont pas, tels que les sulfates de potasse, de soude, de cuivre, le nitrate d'argent, celui de potasse, les chlorures alcalins, et parmi les bases, la potasse et la soude, en proportion énorme, la baryte, la strontiane et l'oxide de plomb lui-même; mais à part ce dernier corps, tous ceux qui sont insolubles dans l'eau et que j'ai essayés, m'ont offert la même insolubilité dans la glycérine.

L'acide nitrique détruit la glycérine avec facilité et la transforme en eau, en acide carbonique et oxalique, et se change lui-même en acide hyponitrique.

L'acide hydrochlorique fumant s'y dissout sans lui faire subir d'altération.

La glycérine ne fermente pas, comme quelques chimistes l'ont avancé; abandonnée pendant plusieurs jours à une température de 15 à 25°, avec de la levure de bière, elle n'a laissé dégager aucun gaz et a été retrouvée intacte.

La glycérine mise en contact avec le peroxide de manganèse et l'acide hydrochlorique fumant, se décompose avec rapidité en produisant de l'acide carbonique et une quantité considérable d'acide formique.

En remplaçant l'acide hydrochlorique par de l'acide sulfurique étendu d'eau, on obtient le même résultat.

M. Chevreul a remarqué depuis long-temps que la glycérine est une des substances qui retiennent l'eau avec le plus d'opiniâtreté. Cette circonstance jointe à sa facile altérabilité par la chaleur, rend son analyse fort délicate. Cependant en la tenant pendant plusieurs heures dans le vide à une température voisine de 100°, et déterminant ensuite la proportion de ses élémens, je suis arrivé à des résultats constans que d'autres expériences me permettent de regarder comme fixant d'une manière exacte la composition de la glycérine. Cette composition est la suivante : $C^6\ H^{16}\ O^6$.

Voici les données de l'analyse.

I. 0,708 de glycérine ont donné 0,558 d'eau et 1,010 d'acide carbonique.

II. 0,557 de glycérine = 0,442 d'eau et 0,792 d'acide carbonique. Ces nombres traduits en centièmes donnent

	I.	II.
Carbone.....	39,44	39,31
Hydrogène..	8,73	8,80
Oxigène....	51,83	51,89
	100,00	100,00

Ils sont très rapprochés des nombres théoriques.

C^6........	458,64	39,59
H^{16}.......	99,84	8,61
O^6.......	600,00	51,80
	1158,48	100,00

L'acide sulfurique concentré mis en contact avec la moitié de son poids de glycérine, se mêle avec elle sans

la colorer et en produisant une grande élévation de tem pérature. Le mélange refroidi, étendu d'eau, saturé pa un lait de chaux et filtré, donne par l'évaporation un masse sirupeuse de laquelle le froid sépare des cristau incolores d'un sel calcaire particulier très soluble dan l'eau et dans lequel les réactifs démontrent l'absence d l'acide sulfurique. Je propose de nommer *acide sulfo glycérique* l'acide renfermé dans ce nouveau sel, à caus de son analogie avec l'acide sulfovinique.

Le sulfoglycérate de chaux desséché à 110° est form de 2 atomes d'acide sulfurique, 1 atome de chaux et atome de glycérine qui a perdu un atome d'eau. Il a pou formule $Ca\,O,\ C^6\,H^{14}\,O^5\,(So^3)^2$, qui se déduit des ana lyses suivantes :

I. 1,221 de sel = 0,415 d'eau et 0,835 d'acide car bonique,

II. 1,634 de sel = 0,538 d'eau et 1,112 d'acide car bonique, d'où

		I.	II.
Carbone....	=	18,90	18,81
Hydrogène..	=	3,76	3,64

III. 1,000 de sel décomposés par l'eau royale et pré cipités par le chlorure de baryum ont donné 1,212 d sulfate de baryte.

IV. 1,000 de sel calciné dans un creuset de platine laissé un résidu blanc pesant = 0,355.

D'un autre côté, 1,000 de sulfoglycérate de plomb o fourni 0,550 de sulfate de plomb, et 1,882 du même s 0,887 d'acide carbonique et 0,438 d'eau.

En partant des analyses des sulfoglycérates de chau et de plomb, on voit que de même que l'alcool pe

1 atome d'eau en s'unissant à l'acide sulfurique pour constituer l'acide sulfovinique, de même aussi la glycérine en abandonne un pour se transformer en acide sulfoglycérique.

Le sulfoglycérate de chaux dissous dans l'eau et traité par l'acide oxalique, fournit avec facilité l'acide sulfoglycérique qui se présente sous la forme d'un liquide incolore et sans odeur, d'une saveur fortement acide et d'une instabilité telle, qu'en l'évaporant dans le vide à plusieurs degrés au dessous de zéro, il se décompose en acide sulfurique et en glycérine, alors même qu'il contient encore une quantité d'eau très considérable.

L'acide sulfoglycérique décompose avec facilité tout les carbonates et produit avec les bases une série de sels remarquables par une solubilité toujours très grande et par la facilité avec laquelle ils se décomposent. Parmi ces sels, les seuls que j'aie examinés et analysés sont ceux de chaux, de plomb et d'argent. Celui de chaux cristallise en aiguilles prismatiques, incolores, solubles dans moins de leur poids d'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther; à une température de 140 à 150°, il se décompose en répandant une odeur pénétrante, insupportable, qui a beaucoup d'analogie avec l'odeur du suif que l'on distille. Il laisse un résidu noir qui blanchit par une calcination prolongée à l'air et consiste en sulfate de chaux formant les 35,5 de poids du sulfoglycérate.

La baryte décompose ce sel à froid et en précipite la chaux à laquelle il se substitue pour produire du sulfoglycérate de baryte. Lorsqu'on chauffe ce dernier se avec un excès de baryte, il se décompose, même au dessous de 100°; la baryte s'empare de l'acide sulfuri-

que, se précipite en abondance avec lui, tandis que la glycérine anhydre s'unit à 1 atome d'eau et reste libre dans la liqueur où on la retrouve, après avoir éliminé l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique.

De son côté, le sulfoglycérate de chaux mêlé à froid avec de l'eau de chaux n'est pas détruit, et ne forme pas de précipité avec le chlorure de baryum, tandis qu'après une légère ébullition, il se trouble abondamment par le même réactif, ce qui prouve qu'il se comporte de la même manière que le sulfoglycérate de baryte. Cette circonstance ne doit pas être oubliée dans la préparation de l'acide sulfoglycérique; car il est évident que si l'on mettait un excès de lait de chaux dans l'acide sulfoglycérique impur provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur la glycérine, alors que les liqueurs sont chaudes, on détruirait tout le sulfoglycérate.

La glycérine dissout une quantité très considérable de brôme. Le mélange s'échauffe, et si on l'étend d'eau, après lui avoir fait prendre, à l'aide de la chaleur, autant de brôme que possible, il s'en précipite un liquide très lourd, d'apparence huileuse, d'une odeur éthérée, agréable, soluble dans l'alcool et l'éther; la liqueur aqueuse surnageant. Cette nouvelle substance est fort acide; saturée par du carbonate de potasse, elle fournit une quantité très considérable de brômure de potassium. La matière huileuse soumise à l'analyse a fourni la composition suivante : $C^6 H^{11} O^5, Br^3$. On voit que c'est de la glycérine anhydre dans laquelle les 3 atomes d'hydrogène qui manquent sont remplacés par 3 atomes de brôme.

Le chlore exerce sur la glycérine une action analogue

:u brôme. En abandonnant de la glycérine pen-
isieurs mois dans un flacon rempli de chlore, ce
disparaît peu à peu et se trouve remplacé par de
ıydrochlorique. Il reste au fond du vase un li-
iirupeux, dans lequel l'eau forme des flocons
abondans, très fusibles, d'une odeur éthérée,
isagréable, d'une saveur successivement acide,
et astringente. Ces flocons se dissolvent avec faci-
ıs l'alcool d'où l'eau les sépare comme elle le fait
a combinaison précédente avec laquelle celle-ci
ıvoir une grande analogie de propriétés et sans
ussi de composition.
le se dissout en proportion considérable dans la
ıe et la colore en jaune orangé, mais sans lui faire
'altération.
vu précédemment que les sulfoglycérates soumis
ıence de l'eau, de la chaleur et d'un excès de
ont transformés en sulfates métalliques et en gly.
Cette expérience est fort curieuse par l'analogie
paraît établir entre les sulfoglycérates et les corps
ıtres. En effet, la décomposition que les uns et les
prouvent de la part des alcalis n'est autre chose
saponification avec cette circonstance intéres-
ıe le corps gras neutre qui, dans le premier cas,
ulfoglycérate, a été obtenu directement avec la
ıe même.
aitant par la potasse la stéarine pure, M. Lecanu
ıtré, par expérience, qu'elle ne produit absolu-
ıe de l'acide stéarique et de la glycérine. Il a
'analyse de cette substance, analyse de laquelle
e qu'on peut la considérer comme formée d'un

atome d'acide stéarique anhydre uni à une quantité de glycérine anhydre qui serait exprimée par la formule $C^3 H^6 O^2$. Or, j'ai fait voir que l'atome de glycérine anhydre est $C^6 H^{14} O^5$ et qu'elle prend 1 atome d'eau en devenant libre. Si cela est, la composition de la stéarine n'est pas telle que le pense M. Lecanu ; il faut pour la corriger prendre deux fois la formule de la stéarine donnée par ce chimiste et y ajouter 1 atome d'eau, à moins qu'on ne suppose, ce qui est tout-à-fait invraisemblable, que la glycérine dans le stéarate n'offre pas la même composition que dans le sulfate (1).

Plusieurs points de vue théorique semblent évidemment ressortir des expériences consignées dans ce mémoire ; la conclusion principale à laquelle conduisent les propriétés et la composition de l'acide sulfoglycérique, c'est que la glycérine anhydre existe réellement toute formée dans les corps gras neutres; et en cela encore non seulement les résultats qui me sont propres, mais ceux de tous les chimistes qui se sont occupés du même sujet, n'ont fait que confirmer de plus en plus les conséquences que M. Chevreul a depuis long-temps déduites de ses longues recherches.

---

(1) Quelque temps après la lecture de ce mémoire nous fîmes, M. Liebig et moi, l'analyse de la stéarine. Nos résultats ne furent pas tels que nous nous attendions d'abord à les trouver ; au lieu de la formule ($C^{70} H^{134} O^5$, $C^6 H^{14} O^5 + C^{70} H^{134} O^5$), nous trouvâmes 2 atomes d'eau de plus ; ce n'est qu'après avoir refait un grand nombre d'analyses et obtenu des résultats toujours semblables, que nous nous aperçûmes que la stéarine, considérée comme acide stéaroglycérique, devait en effet être hydratée et contenir 2 atomes d'eau, quantité qui est la même que celle que renferme l'acide stéarique libre.

Sur la Chlorophénise et les Acides Chlorophénisique et Chlorophénèsique;

Par M. Aug. Laurent.

Dans un mémoire que j'ai publié dans ces Annales sur une théorie des combinaisons organiques, j'ai cherché à démontrer qu'en connaissant la loi suivant laquelle certains corps passent les uns dans les autres, on peut, un corps étant donné, prévoir les combinaisons nouvelles qu'il pourra former sous l'influence d'agens capables de le détruire; et réciproquement déterminer la source inconnue d'où provient un corps dont on connaît la nature. J'ai résumé la manière d'y parvenir dans la proposition suivante : un radical dérivé étant donné on pourra découvrir le radical fondamental qui lui a donné naissance en remplaçant les corps substituans par l'hydrogène primitivement enlevé ou supposé tel. Le but de ce mémoire est d'appuyer cette proposition.

J'ai pris deux ou trois litres de goudron, provenant des usines à gaz de l'éclairage préparé avec la houille, je l'ai distillé et je n'ai recueilli que les premières portions; je me suis arrêté lorsque le produit est devenu visqueux.

J'ai fait passer un courant de chlore pendant un jour dans l'huile jaunâtre distillée, puis je l'ai soumise à un refroidissement de 10° au dessous de zéro; il s'est formé un abondant dépôt cristallin de naphtaline; je l'ai séparé en le jetant sur une toile. J'ai continué à faire passer du

chlore pendant deux jours dans l'huile filtrée; celle-ci s'est épaissie, je l'ai fait refroidir pendant plusieurs heures dans la glace et il s'est précipité dans le fond du vase de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse. Après avoir séparé ce dernier par la décantation, j'ai introduit l'huile dans une très grande cornue et je l'ai soumise à la distillation. Dans le commencement il s'est fait un grand boursoufflement dû à un dégagement de chlore; l'huile a distillé ensuite, accompagnée de vapeurs d'acide hydrochlorique; vers la fin de l'opération l'huile est devenue noire, épaisse, et s'est boursoufflée assez pour occuper un volume 2 ou 3 fois plus grand que le liquide employé; c'est à cette époque que j'ai arrêté la distillation.

J'ai introduit le produit huileux dans un flacon pouvant en contenir deux fois autant, j'y ai versé peu à peu de l'acide sulfurique concentré et j'ai agité fortement, il s'est dégagé une assez grande quantité d'acide hydrochlorique; j'ai continué à ajouter de l'acide sulfurique et à agiter tant qu'il s'est dégagé des vapeurs acides. J'ai enlevé l'acide sulfurique, qui était au fond du flacon, à l'aide d'une pipette et j'ai lavé l'huile à grande eau. L'acide sulfurique décanté était coloré en rose, et quand on le saturait par un alcali il laissait déposer une matière d'une odeur insupportable. J'ai introduit l'huile lavée dans un grand ballon, j'y ai versé de l'ammoniaque liquide et tout s'est pris en une masse blanchâtre et demi-solide; il y a eu en même temps une légère élévation de température.

J'ai fait bouillir le produit solidifié avec une assez grande quantité d'eau; la majeure partie s'est dissoute; j'ai décanté la dissolution bouillante sur un filtre.

Au fond du ballon, il est resté une matière huileuse brune; en y versant de l'ammoniaque en excès elle s'est encore solidifiée; j'ai fait de nouveau bouillir la combinaison ammoniacale, et après la filtration il est encore resté une huile brune qui ne s'est plus solidifiée par l'ammoniaque; je l'ai mise à part.

La dissolution aqueuse a laissé déposer par le refroidissement une matière cristalline grenue. Je l'ai redissoute dans l'eau et j'ai réuni toutes les liqueurs. Elles renferment un mélange de chlorophénèsate et de chlorophénisate d'ammoniaque accompagné d'une matière colorante rougeâtre. J'y ai versé goutte à goutte de l'acide nitrique préalablenent étendu de 5 à 6 fois son volume d'eau; j'ai cessé l'addition de l'acide après avoir troublé légèrement la liqueur; il s'est formé un précipité brun rougeâtre que j'ai séparé par la filtration. Dans la liqueur filtrée j'ai versé un léger excès d'acide nitrique étendu, et il s'est formé un abondant précipité blanc gélatineux, qui se réunit en flocons par l'agitation à peu près comme le lait caillé. Ce précipité est formé d'aiguilles microscopiques entrelacées. Après l'avoir jeté sur un filtre je l'ai lavé, exprimé, séché, puis distillé.

Le produit de la distillation est un mélange d'acides chlorophénèsique et chlorophénisique. Pour les séparer, je les ai fait bouillir avec un léger excès de carbonate de soude qui dissout l'acide chlorophénisique solide, et laisse l'acide chlorophénèsique huileux. L'acide chlorophénisique se sépare de la soude par l'acide nitrique, et on le purifie par la distillation. Le procédé que je viens d'indiquer n'est sans doute pas très bon pour séparer ces deux acides; mais je n'en ai pas trouvé d'autre.

Acide Chlorophénisique.

Cet acide est blanc, solide, doué d'une odeur caractéristique tellement tenace, qu'après l'avoir manié je ne pouvais, même trois ou quatre jours après, me présenter dans un lieu public sans soulever de vives réclamations, malgré que j'eusse pris des bains et changé complétement de vêtemens. Il est insoluble dans l'eau, cependant il lui communique son odeur; il est excessivement soluble dans l'alcool et dans l'éther; si, dans une dissolusion alcoolique très concentrée on verse de l'eau, il se précipite des gouttes d'huile qui ne se solidifient que peu à peu, à mesure que l'eau enlève l'alcool. L'eau mêlée avec un peu d'alcool dissout, à l'aide de l'ébullition, cet acide, et il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de longues aiguilles que je crois être des prismes à base rhombe. Il fond à 44°, et entre en ébullition vers 250°; il se volatilise complétement sans se décomposer; par le refroidissement, il se solidifie en une masse aciculaire; cependant, à la température ordinaire, il répand des vapeurs, car ayant conservé pendant deux ans de cet acide dans un flacon, les parois de celui-ci étaient tapissées de longues aiguilles soyeuses, ressemblant à de la moisissure. Chauffé sur une feuille de platine, à l'aide d'une lampe, il s'enflamme et brûle avec une flamme fuligineuse et verte sur les bords.

L'acide sulfurique et hydrochlorique ne le dissolvent pas, et paraissent sans action. L'acide nitrique le colore d'abord en rouge brun, puis il le décompose à l'aide de l'ébullition, en donnant un nouveau produit cristallisé très volatil.

A froid le chlore est peut-être sans action sur lui; à chaud il l'altère, mais difficilement.

I. $0^{gr},400$ d'acide chlorophénisique distillé ont été brûlés avec l'oxide de cuivre et ont donné
$0^{gr},5245$ d'ac. carbon. renferm. 0,14503 de carbone,
$0^{gr},0650$ d'eau » 0,00722 d'hydrog.

II. $0^{gr},400$ d'acide,
$0^{gr},520$ d'ac. carbon. » 0,14378 de carbone,
$0^{gr},072$ d'eau » 0,00799 d'hydrog.

III. $6^{gr},500$ d'acide chauffés dans un tube rempli de chaux vive ont donné, par le nitrate d'argent, $1^{gr},014$ de chlorure d'argent renfermant 0,250 de chlore.

Ce qui fait pour cent :

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^{24}.....	917,16	35,34	36,25	35,94
H^{8}.....	50,00	1,93	1,80	1,99
Cl^{6}.....	1327,95	51,17	50,00	50,00
O^{3}.....	300,00	11,56	11,95	12,07
	2595,11	100,00	100,00	100,00

IV. $0^{gr},518$ de chlorophénisate de baryte sec ont donné $0^{gr},221$ de sulfate de baryte renfermant 0,145 de baryte; ce qui fait 27,99 de baryte pour cent, et correspond à la formule

		Calculé.	Trouvé.
$C^{24} H^{6} Cl^{6} O^{2}$....	= 2482,40	72,19	72,01
$Ba\ O$..........	= 956,88	27,81	27,99
Poids atomique...	= 3439,28	100,00	100,00

L'acide distillé renferme donc deux atomes d'eau, et sa formule est $C^{24} H^6 Cl^6 O^2 + H^2 O$.

Chlorophénisates.

On reconnaît très facilement les chlorophénisates aux caractères suivans :

1° Chauffés sur une feuille de platine, ils brûlent, ayant une flamme fuligineuse et verte sur les bords; ils répandent en même temps l'odeur caractéristique de l'acide chlorophénisique;

2° Par la distillation, ils donnent de l'acide chlorophénisique, et laissent un résidu de chlorure mêlé de charbon;

3° Lorsqu'ils sont en dissolution, ils forment par l'acide nitrique un précipité volumineux, facile à reconnaître aux caractères que j'ai énoncés plus haut;

4° Les chlorophénisates solubles font naître, dans le nitrate neutre d'argent, un précipité jaune vif, qui devient légèrement verdâtre par l'ébullition.

Le chlorophénisate neutre d'ammoniaque donne, avec le bichlorure de mercure, un précipité blanc cailleboté; avec le nitrate de plomb, un précipité blanc abondant; avec l'alun, un précipité blanc gélatineux; avec les sels de peroxide de fer, un précipité rougeâtre, et avec les sels de protoxide, un précipité blanc; il ne trouble pas les sels de chaux, ni ceux de baryte.

Les chlorophénisates de potasse et de soude sont solubles, le dernier cristallise en aiguilles soyeuses.

Le chlorophénisate de baryte est peu soluble dans l'eau, et cristallise par l'évaporation spontanée en

houppes soyeuses; sa dissolution est décomposée par l'acide carbonique, qui y fait naître un précipité d'acide chlorophénisique. Lorsqu'on le distille, il laisse un résidu de chlorure de baryum, et donne de l'acide chlorophénisique. Il n'y a probablement que le tiers de l'acide de décomposé, les deux autres tiers se subliment en se combinant à l'eau qui provient de la décomposition du précédent.

Bichlorophénisate d'ammoniaque.

Lorsqu'on évapore du chlorophénisate neutre, il se dégage de l'ammoniaque, et il se dépose un sel acide cristallisé en aiguilles fines et courtes; il est peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau un peu alcoolisée. Exposé au soleil sous un entonnoir, il se sublime en partie et s'attache après les parois de l'entonnoir sous la forme de flocons lanugineux tellement légers, qu'il n'en faudrait que quelques grammes pour en remplir un litre.

Lorsqu'on le distille dans une cornue, il se dégage de l'ammoniaque, de l'azote, du chlorophénisate d'ammoniaque non décomposé, de l'acide chlorophénisique et de l'acide chlorophénèsique. Je reviendrai plus bas sur cette décomposition.

I. 0,400 de sel ammoniacal desséché au soleil m'ont donné, par l'oxide de cuivre, 0,4535 d'acide carbonique renfermant 0,12539 de carbone, et 0,1010 d'eau renfermano,01121 d'hydrogène.

II. 0,400 de sel brûlé par l'oxide de cuivre ont laissé dégager une quantité d'azote équivalant à 3,40 pour 100.

III. 0,400 de sel m'ont donné, par la chaux et le ni-
trate d'argent, une quantité de chlorure d'argent équi-
valant à 47,10 pour cent de chlore.

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{24} H^{6} Cl^{6} O^{2} + H^{8} Az + 2 H^{2} O.$$

		Calculé.	Trouvé.
C^{24}........	917,16	32,58	31,348
H^{13}.......	81,14	2,88	2,803
Cl^{6}.......	1327,80	47,17	47,100
O^{4}........	400,00	14,23	15,349
Az........	88,50	3,14	3,400
	2814,60	100,00	100,000

D'où vient l'acide chlorophénisique? quel est le cor
qui lui a donné naissance? Le goudron renferme bi
des substances différentes; je n'en connais encore q
deux, le naphtalène et le paranaphtalène, et ni l'un
l'autre ne pourraient, avec le chlore, donner de l'aci
chlorophénisique, puisqu'ils ne renferment pas d'oxy-
gène.

D'après ma théorie, tous les acides doivent se repr
senter par un radical dérivé combiné avec de l'oxigè
en excès, et pour trouver le radical fondamental, il fa
remplacer les corps substituans par leur équivalent d'h
drogène; puisque l'acide chlorophénisique ne renferm
que deux atomes d'oxigène, il n'y a que deux manièr
pour représenter sa formule rationnelle.

1° $C^{24} H^{6} Cl^{6} O + O$ dérivant de $C^{24} H^{14}$

et 2° $C^{24} H^{6} Cl^{6} + O^{2}$ dérivant de $C^{24} H^{12}$

Quel radical faut-il choisir ? Suivant ma théorie, le nombre des atomes du carbone doit être à celui des atomes de l'hydrogène dans un rapport simple ; le premier radical donne celui de 12 à 7 et le second celui de 2 à 1. J'adopte donc ce dernier, qui me conduit à admettre qu'il existe dans le goudron un radical qui a pour formule $C^{24} H^{12}$; celui-ci ne serait autre chose que la benzine. Cet hydrogène carboné a été découvert par M. Faraday dans le gaz portatif comprimé ; rien sans doute n'est plus naturel que de supposer que le goudron lui-même renferme de la benzine ou une de ses combinaisons. Le chlore en agissant sur la benzine, la convertit en chlorobenzone, dont la formule suivante a été donnée par M. Péligot :

$$C^{24} H^{12} + Cl^{12}.$$

J'ai fait voir dans un autre mémoire que ma théorie me forçait d'admettre un autre arrangement dans les atomes de ce composé, et je l'ai représenté de la manière suivante :

$$C^{24} H^{6} Cl^{6} + H^{6} Cl^{6}.$$

En adoptant cette dernière formule, on voit que la chlorobenzone renferme le même radical que l'acide chlorophénisique ; mais d'où vient l'oxigène qui est dans ce dernier composé ? puisque le goudron ne renferme pas d'acide, l'oxigène qu'il renferme devait y être à l'état d'eau combinée avec la benzine ; j'en conclus qu'il existe dans le goudron un hydrate de benzine, ou un *esprit de goudron* analogue à l'*esprit de bois* et à l'*esprit de vin*, et qu'il a pour formule :

$$C^{24} H^{12} + H^{4} O^{2}.$$

Lorsque le chlore agit sur cet hydrate, il doit en H^4 de l'eau sans substitution, et H^1, H^2.... H^{12} d dical avec substitution; les deux atomes d'oxigène vent rester au delà du radical pour l'acidifier. On donc obtenir une série d'acides dont la formule gén sera $C^{24}(H, Ch)^{12} + O^2$, c'est-à-dire que le rappo atomes de l'hydrogène à ceux du chlore sera quelcoı mais leur somme sera 12. L'acide chlorophénisiqı dans ce cas, et l'équation suivante rend compte formation :

$$(C^{24} H^{12} + H^4 O^2) + Cl^{16} = (C^{24} H^6 C^6 + O^2)$$
$$H^{10}\ Cl^{10} \text{ qui se dégage.}$$

J'ai pensé un moment que la créosote pourrait être l'hydrate de benzine, car l'analyse de cette stance faite par M. Ettling, lui a donné, terme mı

Carbone.	75,65
Hydrogène . . .	7,78
Oxigène.	16,57
	100,00

Et l'analyse calculée dans l'hypothèse où la cr serait un hydrate de benzine, donne :

C^{24}............	75,36
H^{16}............	8,20
O^2	16,44

Comme on le voit, ces nombres s'accordent ceı ment assez bien pour engager à faire d'autres ten de rapprochement; il est inutile de rappeler créosote se trouve dans le goudron de bois, et qı

aurait rien de forcé en supposant que le goudron d houille en renferme. Il est vrai que dans une note que j'ai publiée sur l'huile des schistes bitumineux, j'ai annoncé avoir développé l'odeur de la créosote dans le goudron de la houille, mais c'est seulement après y avoir fait passer un courant de chlore; j'ai pris sans doute alors l'odeur de l'acide chlorophénisique, que je ne connaissais pas, pour celle de la créosote; et même c'est cette analogie d'odeur qui m'a porté plus tard à comparer l'analyse de l'acide chlorophénisique avec celle de la créosote, et à faire les rapprochemens que je viens d'indiquer. Pour vérifier ces hypothèses, j'ai acheté de la créosote, et j'ai voulu prendre d'abord son poids atomique, en la combinant avec la potasse; mais elle était tellement impure, que 10 grammes de créosote ne m'ont pas donné un décigramme de la combinaison cristallisée signalée par M. Reichenbach; j'ai dû renoncer à faire des recherches sur ce sujet.

Acide chlorophénèsique.

La première fois que j'obtins cet acide à l'aide du carbonate de soude, j'y fis peu attention, parce que je le regardais comme une espèce d'huile simplement soluble dans l'ammoniaque, et je négligeai de recueillir convenablement tout celui que j'avais obtenu; mais l'analyse de l'acide chlorophénèsique ayant jeté quelque intérêt sur les matières que renferme le goudron, je repris ce qui me restait d'acide chlorophénèsique pour l'examiner et je le purifiai par la distillation. Il est huileux, il possède une odeur semblable à celle du précédent, et il

est volatil sans décomposition. L'eau ne le dissout pas, mais il est excessivement soluble dans l'alcool et l'éther. Avec l'acide nitrique bouillant, il donne une matière cristalline très volatile, qui est probablement la même que celle que l'on obtient avec l'acide chlorophénisique. Si, sur l'acide huileux, on verse de l'ammoniaque liquide, il se solidifie subitement en une matière cristalline. La combinaison exposée à l'air perd peu à peu l'ammoniaque qu'elle renferme, et elle redevient huileuse; elle se solidifie de nouveau quand on y ajoute de l'ammoniaque; ce sel est soluble dans l'eau. Je ne puis pas regarder le traitement par le carbonate de soude comme ayant été suffisant pour purifier l'acide chlorophénèsique; aussi l'analyse que j'en donne ne pourrait conduire au résultat calculé que j'adopte sans les considérations que j'y ajoute.

0gr,3465 d'acide chauffés avec l'oxide de cuivre m'ont donné

0gr,5200 d'acide carbon. renferm. 0,14378 de carbone,
0gr,0880 d'eau » 0,00977 d'hydrog.

Une autre portion d'acide chauffée avec de la chaux m'a donné, avec le nitrate d'argent, une quantité de chlorure d'argent correspondant à 43,00 de chlore.

Ces nombres peuvent conduire à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{24}........	917,16	42,35	41,49
H^{10}.......	62,50	2,88	2,82
Cl^{4}.......	885,28	40,89	43,00
O^{5}........	300,00	13,88	12,69
	2164,94	100,00	100,00

Si on suppose que, comme l'acide chlorophénisique, celui-ci renferme un atome d'eau, la formule devient :

$$C^{24} H^{6} Cl^{4} O^{2} + H^{2} O.$$

Il est inutile d'entrer dans des détails sur l'origine et la manière de représenter cet acide, on voit que les raisonnemens que j'ai faits sur le précédent s'appliquent exactement à celui-ci, qui dérive également de la benzine.

Mais son analyse m'a donné 2 pour 100 de chlore de plus, et un centième de carbone de moins que le résultat calculé ; cette différence peut très bien s'expliquer, car j'ai vu que l'acide sur lequel j'ai opéré avait laissé déposer, au bout de plusieurs semaines, un peu d'acide chlorophénèsique, qui est plus riche en chlore et plus pauvre en carbone. Je ferai remarquer, d'un autre côté, que l'analyse de l'acide chlorophénisique m'a au contraire donné un peu plus de carbone et un peu moins de chlore que le résultat calculé ; cette différence s'explique de même, en supposant, ce qui est très probable, que l'acide solide renfermait encore un peu d'acide huileux.

La formule de l'acide huileux montre évidemment que le chlore, en agissant sur le goudron, le forme avant l'acide solide, et qu'un excès de chlore doit le transformer dans ce dernier ; il suffit en effet pour cela de lui enlever H^{2} et de le remplacer par Cl^{2}. Je me suis empressé d'essayer cette transformation en faisant passer un courant de chlore dans l'acide huileux légèrement chauffé ; il s'est dégagé de l'acide hydrochlorique, et j'ai obtenu une huile épaisse qui s'est solidifiée par l'ammoniaque ; en faisant bouillir le sel avec de l'eau, la majeure partie

s'est dissoute, et il est resté une matière brune analogue à celle qu'on obtient en faisant passer du chlore sur l'acide solide ; l'acide nitrique versé dans la dissolution ammoniacale a donné un précipité qui renfermait de l'acide chlorophénisique mêlé d'acide chlorophénèsique.

En retournant le raisonnement précédent, on voit que si de l'acide chlorophénisique on pouvait enlever deux atomes de chlore et les remplacer par deux atomes d'hydrogène, on retomberait sur l'acide chlorophénèsique. J'ai dit plus haut que le chlorophénisate d'ammoniaque distillé donnait un mélange des deux acides et du gaz azote. Pour que cette transformation ait lieu, il faut qu'une portion de l'ammoniaque soit décomposée, qu'une partie de son hydrogène enlève du chlore pour former de l'acide hydrochlorique, et par conséquent de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et qu'une autre partie de son hydrogène remplace, dans l'acide chlorophénisique, le chlore enlevé, pour régénérer l'acide huileux. Cette transformation me fait penser que, pour préparer l'acide huileux, il faudrait faire passer peu de chlore dans le goudron, et qu'il en faudrait au contraire un excès pour obtenir l'acide cristallisé.

Les conclusions auxquelles ces acides m'ont conduit sont assez importantes pour exiger une étude plus approfondie de leurs réactions ; j'aurais désiré reprendre ce sujet, mais il fallait de nouveau se plonger dans des odeurs insupportables ; et d'ailleurs, je n'ai plus d'emplacement convenable pour répéter de pareilles expériences. Il y a quatre ans que j'ai préparé ces acides, mais alors j'avais à ma disposition le laboratoire et la

cour de l'école centrale, et je n'avais pas de voisins à incommoder.

Chlorophénise.

Comme on vient de le voir, j'ai été conduit à admettre que la chlorobenzone et l'acide chlorophénisique renfermaient le même radical. Dans ma théorie des *radicaux dérivés*, j'ai établi la proposition suivante : *si le chlore est placé au delà du radical, on pourra l'enlever par la potasse, et non s'il est dans le radical.* Puisque j'ai représenté la chlorobenzone par l'arrangement suivant $C^{2} H^{6} Cl^{6} + H^{6} Cl^{6}$, il faut donc que, en la traitant par la potasse, on puisse lui enlever $H^{6} Cl^{6}$, et obtenir le radical $C^{24} H^{6} Cl^{6}$. Pour vérifier cette conjecture, j'ai distillé de l'acide benzoïque avec un excès de chaux hydratée pour obtenir la benzine ; j'ai rectifié celle-ci par la distillation, j'ai introduit le produit distillé dans un flacon plein de chlore gazeux, et j'ai exposé le tout au soleil ; au bout de quelques instans il s'est formé des cristaux, mais ils n'étaient pas accompagnés de la matière rougeâtre signalée par MM. Mitscherlich et Péligot. J'ai purifié les cristaux par un lavage à l'alcool froid, et je les ai fait dissoudre dans l'alcool bouillant ; par le refroidissement j'ai obtenu des cristaux qui différaient tellement par leur point de fusion de ceux obtenus par M. Péligot, que j'ai cru devoir en faire l'analyse.

0gr,500 de cristaux brûlés par l'oxide de cuivre m'ont donné

0gr,4515 d'acide carbon. renferm. 0,12484 de carbone,
0gr,1030 d'eau » 0,01143 d'hydrog.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{24}......	917,16	25,16	24,967
H^{12}.....	75,00	2,06	2,285
Cl^{12}.....	2655,84	72,78	72,748
	3648,00	100,00	100,000

Cette formule est bien celle qui a été donnée par M. Péligot ; mais, suivant ce chimiste, la chlorobenzone fond à 50°, et les cristaux que j'ai obtenus fondaient entre 135 et 140°.

Ne sachant d'où provient cette différence, je vais en tout cas décrire la forme des cristaux que j'ai obtenus : Ce sont des prismes droits très aplatis, à base rhombe, mais dont la grande diagonale de la base est au moins huit à dix fois plus grande que la petite ; les deux arêtes aiguës verticales sont légèrement tronquées, et chacune d'elles est remplacée par trois facettes, l'une parallèle à l'axe et les deux autres également inclinées sur lui ; ces cristaux, placés de manière que le rayon visuel soit perpendiculaire au plan qui passe par l'axe du cristal et les grandes diagonales des rhombes, paraissent semblables à un long rectangle dont les quatre angles sont coupés, et dont les milieux des deux grands côtés sont réunis par une petite ligne. Il n'est pas inutile de faire remarquer que la chlorobenzone possède des propriétés physiques très analogues à celles du perchloronaphtalèse, et que l'analyse en centièmes de ces deux corps, est presque exactement la même ; le traitement par la potasse en dissolution dans l'alcool suffira pour les distinguer.

J'ai introduit ces cristaux dans un tube bouché, et je les ai fait bouillir avec une dissolution de potasse dans l'alcool; au bout de quelques minutes, j'ai versé de l'eau dans le tube pour dissoudre le chlorure de potassium; il s'est précipité une matière huileuse, que j'ai traitée une seconde fois par la potassse; j'ai précipité de nouveau l'huile par l'eau, je l'ai mise en contact avec du chlorure de calcium, et je l'ai distillée. N'en ayant préparé que ce qu'il fallait pour en faire l'analyse, je ne puis qu'indiquer ses principales propriétés; elle est incolore, plus pesante que l'eau, volatile sans décomposition, soluble dans l'alcool et l'éther, inattaquable par l'acide nitrique, le chlore et par la potasse.

0gr,393 soumis à l'analyse ont donné
0gr,567 d'acide carbon. renferm. 0,15678 de carbone,
0gr,061 d'eau » 0,00677 d'hydrogène.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{24}	917,16	40,20	39,89
H^{6}	37,50	1,64	1,72
Cl^{6}	1327,92	58,16	58,39
	2282,58	100,00	100,00

qui est celle du radical que j'ai admis dans l'acide chlorophénisique et dans la chlorobenzone, et que je nomme chlorophénise.

Je ferai remarquer, sans y attacher beaucoup d'importance, que la chlorophénise et la chloronaphtalose sont deux radicaux qui renferment l'un et l'autre des quantités d'hydrogène et de chlore nécessaires pour former de l'acide hydrochlorique, et que tous les deux

sont inattaquables par le chlore, la potasse et l'acide nitrique.

On a vu que, dans la préparation des acides chlorophénèsique et chlorophénisique, il restait, après le traitement de l'huile par l'ammoniaque, une matière huileuse brute ; j'ai distillé celle-ci, et j'ai recueilli à part la dernière portion ; en faisant refroidir celle-ci, il s'est déposé une matière cristallisée en aiguilles, qui m'a offert tous les caractères de la chloronaphtalose.

Je donne le nom de phène au radical fondamental des acides précédens (de φαινω, j'éclaire), puisque la benzine se trouve dans le gaz de l'éclairage. J'ai rejeté le nom de benzine parce que je crois que tout hydrogène carboné doit porter un nom isolé, indépendant ; et parce qu'il est impossible de faire dériver des noms de benzine sans les confondre avec les nombreuses combinaisons du benzoïle.

D'ailleurs, les rapprochemens que j'ai faits entre l'acide chlorophénisique et la benzine ne sont encore que des hypothèses ; on peut donc, en attendant qu'elles soient confirmées, conserver à la benzine son nom, sauf plus tard à le changer.

Pour former les noms des dérivés du phène, j'ai suivi la nomenclature que j'ai proposée pour les combinaisons du naphtalène, c'est-à-dire que lorsque, dans le radical, un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'oxigène, de chlore, etc., le nom de la combinaison se termine en *a*, en *e*, *i*, *o*, *u*, s'il y a 2, 3, 4, 5 équivalens d'hydrogène substitué. A l'aide de cette nomenclature, on peut indiquer la formule d'un corps en connaissant son nom et réciproquement.

Formule générale des radicaux dérivés du Phène
$C^{24} (H, Ch, Br, O^{1/2} \text{ etc.})^{12}$.

Phène	$C^{24} H^{12}$	
Hydrate	$C^{24} H^{12} + H^4 O^2$	
Phénase	$C^{24} H^{10} O$	inconnu.
Nitrophénase	$C^{24} H^{10} O + Az^2 O^5$	
Chlorophénèse	$C^{24} H^8 Cl^4$	inconnu.
Acide chlorophénèsique	$C^{24} H^8 Cl^4 + O^2$	
Chlorophénise	$C^{24} H^6 Cl^6$	
Hydrochlorate de *id.*	$C^{24} H^6 Cl^6 + H^6 Cl^6$	
Acide chlorophénisique	$C^{24} H^6 Cl^6 + O^2$	

Sur la Présence de l'Eau dans les Sulfates comme principe constituant;

PAR THOMAS GRAHAM,
Vice-président de la Société philosophique de Glasgow.

Il n'est peut-être pas sans utilité de spécifier quelques unes des fonctions que l'on s'accorde déjà à faire remplir à l'eau dans la constitution des sels hydratés.

Tout sel ammoniacal proprement dit, formé par un acide oxigéné, contient un atome d'eau, et ne peut pas exister sans lui. L'état de combinaison de l'eau est particulier, et on se l'est représenté en supposant que les élémens de l'ammoniaque s'unissent à l'hydrogène de

l'eau et forment un nouveau composé radical auquel o donne le nom d'ammonium; tandis que l'oxigène d l'eau s'unit avec ce radical et forme l'oxide d'ammonium De là vient que le nitrate d'ammoniaque, où se trouven les élémens d'un atome d'acide nitrique, d'ammoniaqu et d'eau, est regardé comme un nitrate anhydre d'oxid d'ammonium, et correspond au nitrate d'oxide de potas sium. Mais le but de ce mémoire n'est pas de discute particulièrement l'état de l'eau dans les sels ammonia caux.

Nous trouvons souvent l'eau dans les cristaux de cer tains sels, retenue par une faible force d'affinité, et nou lui donnons le nom d'eau de cristallisation. Le nombr d'atomes d'eau que retient ainsi un sel en se séparant e cristaux de sa dissolution est influencé par la tempéra ture et d'autres causes légères. Cette eau est générale ment regardée comme un principe constituant qui n'es pas nécessaire aux sels, en raison de la facilité avec la quelle elle peut en être chassée par la chaleur, et aussi d la circonstance que beaucoup de sels, ordinairement hy dratés, peuvent aussi exister sans eau et cristallisés.

Dans les hydrates des alcalis caustiques et des terres l'eau est retenue par une puissante affinité, et on suppos qu'elle leur est combinée à la manière d'un acide. Dan ces hydrates, l'eau joue le rôle d'un acide.

Dans les cas des hydrates des acides, on a présumé qu la portion de l'eau que la chaleur ne peut en séparer, ou que ces acides retiennent avec une grande énergie, es pour eux une base; mais cependant on ne s'est occupé que légèrement de ce sujet. C'est ainsi que l'on regard comme un sulfate d'eau, l'acide sulfurique du commerc

le plus concentré, lequel contient un atome d'eau. De même, dans le cas d'un sur-sel, tel que le bisulfate de potasse ou le bitartrate de potasse, le seul atome d'eau que l'on sait être uni au sel d'une manière permanente, a été regardé depuis long-temps par nos théoriciens les plus distingués comme essentiel à la constitution du sel, et l'on a admis la possibilité que ces produits fussent des sels doubles; de sorte que le bisulfate de potasse serait un sulfate de potasse combiné avec du sulfate d'eau, et le bitartrate de potasse, un tartarte de cette même base combiné avec du tartrate d'eau.

Dans une publication précédente, j'ai développé pour le cas de l'acide phosphorique, cette manière de considérer la présence de l'eau. Cet acide est capable de se combiner à l'eau en trois diverses proportions; et le nombre d'atomes d'eau avec lequel l'acide phosphorique se combine en une fois dépend de circonstances qui sont maintenant comprises. Que l'eau fait fonction de base dans ces différens hydrates, c'est un résultat qui se déduit de ce qu'en les traitant par un alcali, l'eau est constamment remplacée par une quantité d'alcali chimiquement équivalente à celle de l'eau. Par le nitrate d'argent, on obtient le même précipité dans un phosphate de soude que dans le phosphate d'eau correspondant; la composition du précipité étant dans les deux cas déterminée par la même double décomposition. Ce qu'il y a de particulier à l'acide phosphorique, c'est qu'il est capable de s'unir à l'eau comme base dans plusieurs proportions; tandis que tous les autres acides ne s'y combinent que dans une seule proportion, du moins à en croire nos connaissances actuelles. Ces découvertes sur l'acide phosphori-

que et ses sels ont complétement dérangé les idées qu'on se formait ordinairement sur la constitution des sels. Ceux qu'on appelait biphosphate, phosphate et sous-phosphate de soude, sont tous des sels tribasiques. La dénomination généralement reçue de sur-sel n'est applicable à aucun d'eux.

Dans certains sels, j'ai trouvé plus tard que l'eau existait à un état différent, lequel n'était pas déterminé par le véritable rôle de base, en ce que cette eau pouvait être remplacée par un sel, et non pas par une base alcaline. L'objet de ce mémoire est particulièrement de faire ressortir cette nouvelle fonction de l'eau comme principe cristallisant de certains sels.

J'avais attribué à l'existence d'eau basique dans le phosphate de soude, la tendance que possède ce sel à se combiner avec une dose additionnelle de soude, et à former un sous-sel. Une question, qui se présente d'elle-même, fut celle de savoir s'il y avait quelque chose de semblable dans la constitution des sels qui ont une tendance à se combiuer avec d'autres pour former des sels doubles. Ceux qui se combinent le plus volontiers sont les sulfates, et par conséquent je dirigeai sur eux mes recherches. Leur résultat fut celui-ci : dans la classe bien connue des sulfates de magnésie, de zinc, fer, manganèse, cuivre, nickel et cobalt, qui tous cristallisent avec cinq ou sept atomes d'eau, il est démontré qu'un atome est combiné au sel avec plus d'énergie que les quatre ou six autres, lesquels généralement peuvent être éliminés par la chaleur au dessus du point de l'ébullition de l'eau, tandis que le dernier atome demande uniformément une chaleur de plus de 204°,2 C. pour son expulsion ; d

sorte qu'il paraît être comme essentiel à l'existence du sel.

Par exemple, la constitution du sulfate de zinc cristallisé peut s'exprimer ainsi :

$$\dot{Zn}\,\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H}^6;$$

(dans de semblables formules, je place toujours en tête le principe basique ou le plus positif, conformément à la règle prescrite par Berzélius); ce qui représente les sept atomes partagés en un atome d'eau, qui est essentiel à la constitution du sel tel que nous le connaissons, et en six atomes qui ne le sont pas. A cette dernière quantité d'eau nous pouvons donner le nom d'eau de cristallisation. Maintenant, dans le sulfate double de zinc et de potasse, l'atome d'eau unique en question appartenant au sulfate de zinc, est remplacé par un atome de sulfate de potasse, et les six atomes d'eau de cristallisation restent en combinaison. Le sulfate de magnésie se combine avec celui de potasse de la même manière, aussi bien que tous les autres sels de cette classe. Ainsi la constitution du sulfate de zinc et de potasse cristallisé, que l'on peut prendre pour type de cette famille de sels doubles, peut se représenter par la formule suivante :

$$\dot{Zn}\,\dddot{S}\,(\dot{K}\,\dddot{S}) + \dot{H}^6;$$

laquelle diffère de la précédente par cela seul que le signe $(\dot{K}\,\dddot{S})$ du sulfate de potasse est substitué au signe $(\dot{H})$ de l'eau essentielle.

En examinant en même temps les persulfates, on a été amené à conclure inévitablement qu'ils sont aussi

des sels doubles ; que le bisulfate de potasse, par exemple, est un sulfate d'eau et de potasse, et que sa formule est celle-ci :

$$\dot{H}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S}),$$

avec ou sans addition d'eau de cristallisation. Il y a également quelque chose de semblable dans la constitution de l'acide sulfurique hydraté, pour produire un sel double comme dans le cas du sulfate de zinc. L'acide sulfurique hydraté de 1,78 de densité renferme deux atomes d'eau et peut cristalliser à la température de 4°,44 C. C'est le seul hydrate cristallisable d'acide sulfurique que l'on connaisse. On peut le représenter par la formule

$$\dot{H}\dddot{S}\dot{H},$$

$$\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H},$$

comparable à celle du sulfate de zinc. Ce second atome d'eau, dans l'acide sulfurique hydraté, peut être remplacé par un sel, le sulfate de potasse, et le bisulfate résulte de cette substitution. Mais le premier atome d'eau dans l'hydrate de l'acide ne peut être remplacé que par un alcali ou une véritable base.

On peut maintenant dire pour quelle raison il n'existe pas de persulfate de magnésie, de zinc, etc. Un bisulfate de magnésie serait un composé de sulfate d'eau et de sulfate de magnésie d'après notre manière de considérer les persulfates. Or, le sulfate de magnésie et le sulfate d'eau sont des corps de constitution analogue ou de la même catégorie ; de sorte qu'ils doi-

vent nécessairement avoir peu de disposition à se combiner pour former un nouveau composé comme le font le sulfate de zinc et celui de magnésie.

Sulfate d'eau $\dot{H}\dddot{S}\dot{H}$. — *Acide sulfurique à 1,78 de densité.*

Il paraît donc que, dans l'exposition des relations qui existent entre les sulfates, nous pouvons prendre ce corps, le sulfate d'eau, comme notre point de départ. Des deux atomes d'eau qu'il contient, celui qui sert de base ne peut être séparé de l'acide à moins d'employer contre lui une base plus puissante. Le second atome d'eau peut être chassé par la chaleur, pourvu qu'elle ne soit pas au dessous de 200°,4 C., et être réabsorbé avec une grande avidité.

J'ai trouvé que de l'acide sulfurique dilué peut être concentré à une température qui n'excède pas 193°,3 sans que l'on perde la moindre quantité d'acide; et la quantité d'eau qu'il retient est réduite à deux atomes très exactement. C'est en effet un moyen précis d'obtenir le sulfate d'eau défini avec son second atome d'eau essentiel; composé que l'on peut maintenir à 193°,3 C. ou 200° sans qu'il soit éprouvé de perte. J'ai observé une quantité d'eau très rapprochée de ces deux atomes, même dans le cas d'un acide dilué qui avait été concentré à une température qui ne dépassait pas 148°,8 C. Mais de 204°,4 C. à 210° C. cet hydrate commence à se décomposer, et une portion de l'acide distille avec l'eau. Cependant, en opérant cette distillation dans le vide, à cette der-

nière température il ne perd que de l'eau pendant quelque temps.

Dans une expérience, une petite quantité d'acide sulfurique dilué a été amenée par la concentration, à trois atomes d'eau, en employant une température qui ne dépassait pas 100°. On le maintint à cette température dans le vide pendant quarante heures. Il était formé de 100 parties d'acide sec combiné avec 68,07 d'eau. Pour 3 atomes le calcul donnerait 67,32.

L'acide concentré du commerce, qui est un sulfate d'eau défini, ne se congèle pas, d'après le docteur Thompson, sans un second atome d'eau, à une température de — 37°7. A de l'acide sulfurique de 1,78 j'ai ajouté de l'eau dans la proportion de deux, quatre ou six atomes ; mais tous ces hydrates sont restés liquides en les tenant pendant quelque temps à la température de — 17°,6 C. Le sulfate anhydre de magnésie ou de zinc ne se dissout jamais *comme tel* dans l'eau, et ne fournit aucun caractère chimique. Il faut toujours qu'il soit combiné avec son atome d'eau essentiel ou avec quelque chose d'équivalent, et c'est le composé qui est soluble, etc. Il en est de même avec le sulfate d'eau ou l'acide sulfurique concentré $(\dot{H}\,\dddot{S})$. Relativement aux caractères chimiques, c'est un *corps incomplet*. Il y a un *hiatus* dans sa constitution qu'il faut remplir. Lorsqu'il se dissout dans un menstrue quelconque, on peut être certain qu'il vient de prendre son second atome d'eau, ou quelque chose qui en tient lieu. De là une série de réactions de l'acide sulfurique, qui sont particulières à ses divers états de concentration, tant sur l'alcool que sur une foule de corps organiques. Mais j'aurai occasion de revenir sur

cet objet en parlant du sulfate de chaux, corps qui est encore plus remarquable que le sulfate d'eau.

Sulfate d'eau avec sulfate de potasse $\dot{H}\dddot{S}$ ($\dot{K}\dddot{S}$).
Bisulfate de potasse.

De tous les sulfates, les sulfates acides ou bisulfates de potasse et de soude sont ceux qui s'éloignent le moins du sulfate d'eau primaire. Dans l'un des cas, nous avons simplement du sulfate de potasse, et dans l'autre, du sulfate de soude substitué à l'atome d'eau essentiel du sulfate d'eau. Il n'y avait d'eau de cristallisation dans aucun des échantillons de ces sels que j'ai eu occasion d'examiner, et la preuve qu'on a donnée de sa présence accidentelle est très douteuse. Les cristaux pouvaient être chauffés à une température de 148°,8 C. sans perdre rien de leur transparence; leur point de fusion n'était pas au dessous de 315° C., et dans cette fusion ils ne perdaient rien, si ce n'est des traces d'eau retenue mécaniquement. En chauffant un bisulfate à une chaleur voisine du rouge, on chasse une portion du sulfate d'eau. Je doute fortement que l'eau se dégage toujours dans une circonstance semblable sans être accompagnée d'acide sulfurique, ainsi que Berzélius paraît le penser. On sait bien que le sulfate d'eau n'est pas entièrement chassé de ces sels par la chaleur seule, même la plus intense. Cependant le sulfate d'eau abandonne le sulfate de soude avec beaucoup plus de facilité qu'il ne fait pour le sulfate de potasse.

On doit faire cristalliser ces sulfates dans des dissolutions concentrées à une haute température; car leurs solutions sont très disposées à se décomposer à une basse

température, le sulfate neutre cristallisant et abandonnant dans la dissolution le sulfate d'eau avec l'eau essentielle. J'ai souvent observé cette décomposition même dans des dissolutions qui contenaient un grand excès d'acide sulfurique. Ainsi donc, à de basses températures, l'affinité du sulfate d'eau pour son second atome d'eau l'emporte sur son affinité pour le sulfate de potasse. Des cristaux de bisulfate de soude pesés et soumis à la pression dans du papier brouillard peuvent subir la même décomposition si l'air est humide, et souvent, dans les vingt-quatre heures, ils abandonnent au papier une grande partie de leur sulfate d'eau. Il faut tenir compte de cette circonstance dans la préparation des bisulfates pour les analyses. La facilité avec laquelle l'eau décompose ces sels s'accorde bien avec leur manière de se comporter avec le sulfate d'eau dont nous avons supposé l'existence. Les sulfates de zinc, de magnésie, etc., peuvent séparer le sulfate d'eau de ces sels et prendre sa place à une température voisine du rouge.

J'ai observé que le bisulfate de soude est plus porté à se décomposer lorsqu'il est dissous dans l'eau que le bisulfate de potasse. Les sels doubles de sulfate de soude avec le sulfate de magnésie, etc., sont aussi beaucoup moins stables que les sels doubles correspondans qui contiennent du sulfate de potasse. Je crois même que les premiers se décomposent lorsqu'ils sont dissous dans l'eau.

Sulfate de potasse, sulfate de soude; $\dot{K}\dddot{S}$, $\dot{N}a\dddot{S}$.

Ces sels diffèrent des autres sulfates en ce qu'ils n'ont pas d'eau essentielle.

Des dix atomes d'eau avec lesquels le sulfate de soude cristallise, pas un n'est essentiel à sa constitution. Il les perd tous à une température qui n'excède même pas 8° C., lorsqu'on tient les cristaux de ce sel pendant cinq jours dans le vide au dessus de l'acide sulfurique. La régularité des progrès de la dessiccation du sel, que l'on observe en le pesant de temps en temps, a prouvé qu'aucune portion de l'eau qu'il renfermait n'était fortement retenue. On sait que le sulfate de soude cristallise anhydre du sein d'une dissolution bouillante.

Sulfate de zinc avec eau essentielle $\dot{Zn}\dddot{S}\dot{\bar{H}} + \dot{\bar{H}}^6$.
Sulfate de zinc.

Dans le sulfate de zinc nous trouvons l'atome d'eau basique contenu dans le sulfate d'eau, remplacé par de l'oxide de zinc ; tandis que le second atome d'eau y reste ; et six atomes d'eau sont inhérens à ce composé dans les cristaux communs. Placés dans le vide au dessus de l'acide sulfurique, ces cristaux ont perdu six atomes d'eau, et n'en ont retenu qu'un seul. Exposés à l'air à 100° C. les cristaux se sont également rapidement effleuris en ne gardant qu'un atome ; et l'on sait que le sulfate de zinc se dépose d'une dissolution bouillante en grains cristallins qui ne contiennent qu'un atome d'eau. D'autre part, on a trouvé que le sulfate de zinc gardait cet atome uni

que d'eau à la température élevée de 210° C., et qu'il le perd et devient anhydre à une température qui n'excède pas 238° C. Dans tous ces cas, on a chauffé le sel hydraté dans un tube éprouvette au moyen d'un bain d'huile ou de soudure dont un thermomètre donnait la température. Quel que soit le degré de chaleur auquel on l'ait soumis, sans le décomposer, le sulfate de zinc reprend toujours cet atome d'eau en dégageant de la chaleur lorsqu'on vient à l'humecter.

Sulfate de zinc avec sulfate de potasse $\dot{Zn}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S}) + \dot{H}^6$. *Sulfate de zinc et de potasse.*

Dans ce sel double bien connu, nous avons du sulfate de potasse substitué à l'eau essentielle du sulfate de zinc, et les six atomes d'eau de cristallisation lui restent. On le prépare facilement en mêlant ensemble du sulfate de zinc et du sulfate de potasse. On l'obtient aussi en cristaux en ajoutant du sulfate de zinc à une dissolution de bisulfate de potasse ; et dans ce cas on observe une double décomposition intéressante.

Sulfate de zinc avec son eau essentielle Sulfate d'eau avec sulfate de potasse.	donnent	Sulfate de zinc avec sulfate de potasse. Sulfate d'eau avec eau essentielle.

Lorsqu'on mêle à du sulfate de zinc contenant un seul atome d'eau, du sulfate anhydre de potasse, et que l'on chauffe ce mélange, il devient anhydre à une température bien inférieure à celle qui serait nécessaire pour

déshydrater le sulfate de zinc s'il était seul. C'est un fait qui démontre bien clairement le déplacement de l'atome d'eau par le sulfate de potasse.

Dans le sulfate de zinc et de potasse, les six atomes d'eau entiers sont retenus avec une force considérablement plus grande que dans le sulfate de zinc lui-même; cependant à 121° C., et même lorsqu'on dessèche le sel dans le vide sec à une température qui n'excède pas 26° C., il retient moins d'un atome d'eau. Le sulfate de potasse, dans le sel double, n'agit pas, d'après mes observations, en neutralisant la réaction acide du sulfate de zinc, pas plus que dans d'autres sels doubles.

Sulfate de zinc avec sulfate de soude $\dot{Zn}\dddot{S}(\dot{Na}\dddot{S}) + \dot{H}^4$. *Sulfate de zinc et de soude.*

Je crois que jusqu'à présent on n'a point donné la description de ce sel. J'essayai en vain de le produire en dissolvant ensemble en proportions atomiques du sulfate de zinc et du sulfate de soude; les sels cristallisèrent séparément par un temps chaud comme par un temps froid. Je n'obtins pas de meilleur résultat en ajoutant à chacun des sels un excès de l'autre. Il paraît donc que le sulfate de soude ne déplace pas l'eau essentielle du sulfate de zinc avec autant de facilité que celui de potasse. Mais je réussis à obtenir le sel que je désirais par un procédé de double décomposition que fournit la considération des rapports des sulfates. J'ai fait un mélange en proportions atomiques de deux solutions, l'une de bisulfate de soude, et l'autre de sulfate de zinc. Le sulfate de zinc et de soude se sépara de ce mélange graduellement, dans l'espace

d'un jour ou deux, en laissant de l'acide sulfurique en dissolution.

Sulfate de zinc avec eau essentielle Sulfate de soude avec sulfate d'eau	donnent	Sulfate de zinc avec sulfate de soude. Sulfate d'eau avec eau essentielle.

Ce sel se dépose en tables bien déterminées, d'une forme particulière; ces cristaux sont souvent assemblés en groupes. La meilleure manière de l'obtenir est d'évaporer les deux dissolutions au dessus de l'acide sulfurique sans s'aider de la chaleur. On ne peut le redissoudre dans l'eau pure sans le décomposer; ce qui explique l'impossibilité de le produire par le procédé direct. Les cristaux contiennent quatre atomes d'eau et sont presque aussi déliquescens que le nitrate de soude dans une atmosphère humide. Le sel anhydre entre en fusion au rouge naissant, comme tous les autres sulfates doubles; il ne dégage point de vapeurs acides. Le sel fondu se solidifie par le refroidissement sous forme d'une masse blanche et opaque.

Sulfate de cuivre avec eau essentielle $\dot{Cu}\,\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H}^4$.

Sulfate de cuivre.

Les cristaux bleus rhomboïdaux du sulfate de cuivre ordinaire renferment cinq atomes d'eau, dont quatre sont facilement éliminés en séchant le sel à l'air à la température de 100° C. Cette opération lui fait perdre sa couleur; il devient blanc verdâtre. Le sulfate de cuivre à un atome d'eau a été aussi obtenu en cristaux par le docteur Thompson, qui lui a donné le nom de sulfate vert de cuivre. A une température de 221° à 243° C., le

sulfate de cuivre perd son cinquième atome d'eau ou son atome d'eau essentielle, et il se présente sous forme d'une poudre d'un blanc pur. Lorsqu'on verse quelques gouttes d'eau sur du sulfate de cuivre anhydre, il se délite et devient bleu ; la chaleur qui se dégage dans cette réaction est assez grande pour mettre l'eau en ébullition. Dans un cas, j'ai observé qu'elle s'élevait à 135° C.

Sulfate de cuivre avec sulfate de potasse $\dot{Cu}\,\dddot{S}\,(\dot{K}\,\dddot{S}) + \dot{H}^6$. *Sulfate de cuivre et de potasse.*

On peut former ce sel en faisant un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate ou bisulfate de potasse, pris tous deux en proportions atomiques. Séché à l'air libre, il perd six atomes d'eau, et devient tout-à-fait anhydre à une température qui ne dépasse pas 132° C. Une série d'expériences sur la composition de ce sel hydraté, dans des circonstances différentes, a démontré les faits suivans : que le sel a une tendance à retenir deux atomes d'eau lorsqu'on le dessèche à l'air libre à 100° C.; qu'on enlève au sel une plus grande quantité d'eau de cristallisation en le séchant dans le vide sec, sans le secours d'une chaleur artificielle, qu'en le desséchant à 100° C. sous la pression atmosphérique ; et que l'eau mécaniquement retenue par ses cristaux peut dépasser les trois centièmes de leur poids.

Le sel séché à 100° C. et au bain-marie pendant trois jours jusqu'à ce que son poids ne variât plus, a été trouvé composé de 100 de sel anhydre et de 11,7 d'eau.

Séché à 114° C. au bain de nitre pendant trois jours, il a donné pour 100 de sel anhydre 10,74 d'eau ;

Tenu dans le vide sec pendant sept jours, le therm mètre étant entre 18 et 23° C. et le poids ne changea plus, on a trouvé 100 de sel anhydre et 7,09 d'eau;

Des cristaux pesés et séchés rapidement à 26° C., manière à ne pas altérer l'éclat du cristal entier, o retenu 32,25 d'eau pour 100 de sel anhydre;

Les mêmes cristaux non privés de l'eau qu'ils ret naient mécaniquement par le traitement précédent o conservé 36,22 d'eau;

Un composé de sulfate de cuivre et de potasse ave deux atomes d'eau (par la théorie), serait composé d 10,77 d'eau, et de 100 de sel anhydre;

Un composé des mêmes sels avec six atomes d'ea (par la théorie), serait composé de 32,33 d'eau et de 10 de sel anhydre.

J'ai confirmé l'observation faite par Berzélius, qu'un dissolution concentrée de ce sel, soumise à l'ébullition laisse déposer un sous-sel insoluble contenant du sulfat de potasse, mais qu'on décompose en le lavant; de sort qu'on ne peut l'obtenir dans un état convenable pou l'analyse. Mais les cristaux du sel double, après avoir ét chauffés à 100° C., sont tout-à-fait solubles; de sort qu'ils ne subissent pas le même changement que leur solution à cette température.

Ce sel double conserve sa couleur bleue après avoir été fondu à une chaleur rouge; il ne devient pas blanc comme le sulfate de cuivre. Il paraît donc que, pour être colorés, les sels de l'oxide noir de cuivre ont besoin qu'on leur ajoute un autre corps constituant, comme de l'eau essentielle, du sulfate de potasse ou de l'ammoniaque.

Sulfate de manganèse avec de l'eau essentielle $\dot{Mn}\dddot{S}\dot{H} + \dot{H}^4$. *Sulfate de manganèse.*

En chauffant les cristaux de ce sel à l'air libre et à la température de 114° C., les cinq atomes d'eau qu'il contient ont été réduits à un peu plus d'un atome; tandis qu'à une température de 210° C., il a retenu exactement une proportion d'eau. Des cristaux couleur de chair, desséchés dans le vide, par un temps chaud, sans le secours d'une chaleur artificielle, ont perdu un peu plus de trois proportions d'eau.

Une croûte cristalline de sulfate de manganèse, qui s'était déposée d'une solution chaude, s'est trouvée contenir trois atomes d'eau. On sait qu'il se sépare également d'une dissolution bouillante, avec un seul atome d'eau, qui est celui d'eau essentielle. On a donc du sulfate de manganèse sans eau de cristallisation, et avec deux, quatre et six atomes d'eau de cristallisation.

Le sulfate de manganèse et de potasse ne cristallise pas en faisant un mélange des solutions des deux sels qui le constituent; c'est ce que M. Mitscherlich avait déjà observé. Le sulfate de manganèse et de soude a été obtenu dans des circonstances analogues avec le sulfate de zinc et de soude; on ne l'a pas examiné.

Sulfate de fer avec eau essentielle $\dot{Fe}\dddot{S}\dot{H}^6$. *Sulfate de fer.*

Des sept atomes d'eau que renferment ses cristaux, 5,48 leur sont enlevés dans le vide sec; six à 114° C. et

probablement aussi à de plus basses températures. Ce sel retient un atome d'eau essentielle jusqu'à une température de 279° C. Mais avec des précautions convenables on peut le rendre tout-à-fait anhydre sans perdre une quantité d'acide appréciable.

Sulfate de fer avec sulfate de potasse $\dot{F}e\,\dddot{S}\,(\dot{K}\,\dddot{S}) + \dot{H}^6$.
Sulfate de fer et de potasse.

La chaleur du bain de sable est suffisante pour rendre ce sel anhydre ; tandis que cette température n'a point eu d'action sur l'atome d'eau essentielle du composé précédent. On a reconnu que le sulfate de nickel et celui de fer se correspondent exactement quant aux températures auxquelles ils perdent leur eau de cristallisation et leur eau essentielle ; et dans le cas où ces deux sels étaient unis à du sulfate de potasse, il a fallu pour les rendre anhydres une température bien plus élevée que dans le cas où l'on avait affaire au sel double de zinc correspondant.

Sulfate de magnésie avec eau essentielle $\dot{M}g\,\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H}^6$.
Sulfate de magnésie.

Le sulfate de magnésie retient un atome d'eau à la température de 238° C., mais les six autres ne peuvent être entièrement éliminés à l'air libre et à 132° C. Cependant ce sulfate est remarquable par sa tendance à retenir deux atomes d'eau, en quoi il ressemble à celui de chaux. Desséchés à 100° C. à l'air libre, ses cristaux, dans plusieurs expériences, ont conservé un peu plus de deux atomes d'eau. En les desséchant dans le vide sec, cette eau a été réduite à deux proportions.

Le sulfate de magnésie et d'ammoniaque préalablement desséché à 100° C. perd ses six proportions d'eau et devient anhydre lorsqu'on le tient pendant une heure à une température n'excédant pas 132° C. Naturellement il retient l'atome d'eau qui est essentiel à la constitution des sels ammoniacaux. Il a fallu une température un peu plus élevée pour priver le sulfate de magnésie et de potasse de toute son eau de cristallisation.

Sulfate de chaux hydraté $\dot{C}a\,\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H}$.

Le seul hydrate de sulfate de chaux cristallisé que l'on connaisse contient deux atomes d'eau. On le trouve natif à l'état de gypse et de sélénite. Un poids connu de sélénite ne perd rien ou peu de chose à l'air libre et à 100° C. De l'eau commence à s'en dégager à une température très peu plus élevée ; mais tant qu'elle ne dépasse pas 132° C., on ne parvient pas à l'éliminer complétement. Ce qui indique que le sulfate de chaux hydraté peut contenir un atome d'eau essentielle, c'est l'existence d'un sel double, la glaubérite, composé de sulfate de chaux et de sulfate de soude.

En desséchant le plâtre de Paris pour ses applications dans les arts, on lui laisse un tiers ou un quart de son eau, ce qui le fait prendre plus fortement. Mais j'ai trouvé qu'on peut le rendre tout-à-fait anhydre et cependant lui conserver la propriété de se combiner avec deux atomes d'eau, en le séchant à une température qui n'excède pas 132° C. ; quoique l'hydrate qu'on obtient en le délayant soit dans ce dernier cas plutôt pulvérulent que consistant. Si le gypse a été soumis à une tempéra-

ture plus élevée, comme 148° ou 204° C., il refuse complétement de se combiner avec l'eau, et prend dans les arts le nom de stuc brûlé (*burnt stucco*). Le sulfate de chaux anhydre que l'on rencontre dans la nature présente la même indifférence pour l'eau. On peut considérer l'anhydrite comme le sulfate de chaux cristallisé véritable ou absolu. Quoique le corps qui résulte de l'exposition du sulfate de chaux hydraté à une chaleur de 132° C. ne soit composé que d'acide sulfurique et de chaux, il doit être regardé comme les *débris* du sulfate de chaux hydraté, et distingué du sulfate de chaux absolu qui n'a pas de tendance à se combiner à l'eau. Le premier, que nous pouvons appeler gypse anhydre, est un corps imparfait, comme le sulfate d'eau ou celui de zinc lorsqu'on les a privés de leur eau essentielle.

La considération de ces deux états du sulfate de chaux peut jeter quelque jour sur quelques cas d'isomérisme.

(*Transactions of the royal Society of Edinburgh*, vol. XIII. Lu le 1er décembre 1834.)

Sur les Combinaisons des Alcalis avec l'Acide Carbonique;

PAR HENRI ROSE (1).

Les expériences suivantes ont été faites dans le but de déterminer avec quelle force est retenue dans les bicarbonates alcalins la moitié de leur acide carbonique.

(1) Traduit de l'allemand par M. Ph. Walter, docteur en philos.

Oxide potassique et acide carbonique.

I. Le bicarbonate potassique tant cristallisé que réduit en poudre fine, placé dans le vide au dessus d'acide sulfurique pendant 20 heures et au delà, a perdu si peu de son poids, qu'on ne peut attribuer cette perte qu'à un peu d'humidité qui y adhérait probablement. $4^{gr},001$ de cristaux ont perdu $0^{gr},002$; et $1^{gr},427$ de sel réduit en poudre fine ont perdu dans le même temps $0^{gr},003$. La première perte correspond à 0,05 pour 100, la seconde à 0,21 pour 100.

II. Si l'on place le bicarbonate potassique en poudre sous une cloche qui couvre une assiette sur laquelle on a mis une grande quantité d'hydrate potassique, il perd un peu plus de poids que placé dans le vide au dessus de l'acide sulfurique. $1^{gr},905$ de sel réduit en poudre fine ont perdu dans cette expérience après 16 heures, $0^{gr},009$ ou 0,47 pour 100; dans les 16 heures suivantes ils n'ont perdu que $0^{gr},001$.

III. Si on dissout le bicarbonate potassique dans l'eau froide et qu'on place la dissolution à la température ordinaire sous une cloche au dessus d'acide sulfurique, la liqueur perd, en s'évaporant jusqu'à siccité, une quantité considérable d'acide carbonique, mais dans ce cas l'acide carbonique s'en sépare avec les vapeurs d'eau, et on ne voit pas de gaz se dégager en bulles.

$0^{gr},944$ de bicarbonate potassique dissous dans 15 gr. d'eau et évaporés à siccité à une température de 15° à 18° au dessus de l'acide sulfurique, ce qui a eu lieu dans

quelques jours, ont perdu 0gr,060 ou 6,36 pour 100 d'acide carbonique et d'eau de cristallisation.

IV. Si on évapore une dissolution de bicarbonate potassique à la température ordinaire au dessus de l'acide sulfurique, de sorte que l'acide carbonique qui se dégage avec les vapeurs d'eau puisse être absorbé avec facilité par l'hydrate potassique, on peut arriver au point de changer le bicarbonate potassique en carbonate, si on dissout et évapore la masse à plusieurs reprises. 1gr,617 de bicarbonate dissous dans à peu près 31 gr. d'eau froide furent placés sur une petite assiette qui contenait de l'hydrate potassique desséché; cette petite assiette fut mise dans une autre plus grande qui contenait de l'acide sulfurique concentré, et le tout fut placé ensuite sous une cloche. La dissolution évaporée presque à siccité, la masse fut de nouveau dissoute dans 15 gr. d'eau. Il a fallu plus de 14 jours en changeant souvent l'acide sulfurique et l'hydrate potassique pour évaporer cette nouvelle dissolution. L'acide carbonique s'est dégagé sans effervescence avec les vapeurs d'eau. Le sel évaporé n'a pas pu être pesé avec exactitude étant sensiblement humide, et il était difficile ou pour mieux dire impossible de débarrasser le carbonate potassique obtenu de toute humidité, en le mettant seulement sous une cloche au dessus de l'acide sulfurique sans employer le vide. C'est pourquoi on a dissous le sel dans l'eau et on a versé dans cette dissolution, du chlorure calcique en dissolution chargée d'un peu d'ammoniaque; le précipité de carbonate calcique obtenu fut filtré à l'abri de l'air. Ce précipité a pesé 0gr,951 qui correspondent à 0gr,41566 d'acide carbonique. Pour 100 parties de bicarbonate on a obtenu 25,70

parties d'acide, et comme le bicarbonate contient en centièmes 43,95 d'acide, il a alors perdu par évaporation 18,25. Il est donc resté un peu plus d'acide qu'il ne faut pour former du carbonate simple, car alors on aurait dû obtenir 21,97 d'acide et il aurait fallu que la même quantité se fût dégagée. Mais il est très vraisemblable que si on avait dissous et évaporé la masse obtenue, à plusieurs reprises, au dessus de l'acide sulfurique et de l'hydrate potassique, on serait parvenu à la changer tout-à-fait en carbonate simple.

V. *Si* on dissout le bicarbonate potassique dans beaucoup d'eau froide, qu'on place cette dissolution sous la machine pneumatique, et qu'on fasse le vide, elle perd une partie d'acide carbonique sous l'apparence d'une ébullition très forte. L'acide carbonique ne se dégage pas sous l'aspect de petites bulles comme dans les eaux minérales chargées d'acide carbonique ou quand on sursature une dissolution de carbonate par un acide, mais en grandes bulles partielles d'un peu plus d'un demi-pouce de diamètre et qui ressemblent aux bulles de vapeur qui se produisent quand on fait bouillir de l'eau dans des vases en verre. Cependant la perte d'acide carbonique, si on ne fait pas usage d'acide sulfurique, est très peu considérable. 2^{gr},451 de bicarbonate dissous dans 120 gr. d'eau froide et la dissolution placée dans le vide pendant 24 heures, en ayant soin d'enlever de temps en temps l'acide carbonique qui s'est dégagé, en faisant jouer la pompe, et ensuite traitée par une solution de chlorure calcique chargée d'un peu d'ammoniaque, a donné 2^{gr},211 de carbonate calcique, ce qui correspond à 0^{gr},96632 d'acide carbonique. D'après cette expérience, de 43,95 d'a-

cide carbonique qui se trouvent dans le bicarbonate, 39,43 sont restés dans la dissolution et on n'a perdu que 4,52 parties.

VI. Une solution de bicarbonate potassique placée dans le vide au dessus de l'acide sulfurique se change quelquefois, à la température extérieure de 15 à 18°, par la grande quantité de chaleur qui est retenue à cause du dégagement d'acide carbonique et de l'évaporation très rapide de l'eau, en glace remplie de bulles. Pour éviter cet inconvénient, il faut employer de l'acide sulfurique un peu aqueux et pas trop concentré ; si on évapore alors la dissolution jusqu'à siccité dans le vide au dessus de l'acide sulfurique, et si on dissout le sel obtenu et qu'on évapore la dissolution à plusieurs reprises jusqu'à ce que la dissolution ne dégage plus dans le vide, au dessus de l'acide sulfurique, de gaz en bulles, on obtient un mélange des cristaux de bicarbonate et de carbonate potassique simple dans une proportion telle, que dissous il donne, d'après une expérience faite, une dissolution de sesquicarbonate. 1gr,332 de bicarbonate dissous dans 60 gr. d'eau froide furent placés dans le vide au dessus de l'acide sulfurique un peu aqueux ; l'acide carbonique s'échappait en bulles volumineuses comme par une ébullition violente et fut successivement enlevé en faisant jouer la pompe ; la dissolution a été évaporée à siccité en 20 heures. La masse sèche dissoute de nouveau dans 60 gr. d'eau froide, fut placée dans le vide au dessus de l'acide sulfurique concentré. L'acide carbonique se dégageait encore en grandes bulles, mais après une troisième dissolution de la masse désséchée dans 30 gr. d'eau, on n'a plus remarqué de dégagement. Le sel desséché dissous dans

l'eau et traité par une dissolution de chlorure calcique chargée d'un peu d'ammoniaque a donné $1^{gr},016$ de carbonate calcique, ce qui correspond à 0,144407 d'acide carbonique. Le sel a donc retenu 33,33 parties d'acide carbonique et a perdu 10,62. Si 100 parties de bicarbonate se changeaient en sesquicarbonate, il faudrait qu'il s'en échappât 10,98 et que 32,96 restent combinés à l'oxide potassique. On voit par cette expérience et par la précédente qu'on ne peut faire perdre à une dissolution placée dans le vide, même en absorbant les vapeurs d'eau par l'acide sulfurique concentré, autant d'acide carbonique que quand on la place près d'une substance avide d'acide carbonique. Cependant si on évaporait une dissolution de bicarbonate à siccité dans le vide sec, et si on dissolvait la masse et l'évaporait, en répétant plusieurs fois ce traitement, on arriverait sans aucun doute à la changer en carbonate simple; ce n'est que par hasard qu'on a approché dans l'expérience citée plus haut de la composition du sesquicarbonate.

VII. D'après une opinion généralement admise, une solution de bicarbonate potassique soumise long-temps à l'ébullition à la pression atmosphérique ordinaire, perd assez d'acide carbonique pour que le reste constitue du sesquicarbonate. L'expérience m'a prouvé la justesse de cette opinion, car en dissolvant $1^{gr},523$ de bicarbonate dans l'eau froide et faisant bouillir la dissolution pendant une demi-heure dans une capsule en platine, j'ai obtenu après le refroidissement et traitement avec une solution de chlorure calcique chargée d'un peu d'ammoniaque, $1^{gr},122$ de carbonate calcique qui con-

tiennent $0^{gr},4904$ d'acide carbonique. 100 parties de bi-carbonate ont donc perdu dans cette expérience 11,8[illegible] d'acide carbonique et ont retenu 32,10 : ce qui correspond à peu près à la quantité d'acide carbonique qu[e] d'après le calcul doit se trouver dans le sesquicarbonate.

VIII. Une dissolution de bicarbonate perdant, d'aprè[s] la quatrième expérience, à la température ordinaire, e[t] au dessus de l'hydrate potassique et de l'acide sulfuri-que, plus d'acide que par l'ébullition, d'après la septièm[e] expérience; de plus, ne pouvant pas admettre que l'acid[e] se dégage avec plus de facilité à la température ordinair[e] de la dissolution, qu'au point d'ébullition de cette der-nière, il m'a semblé très probable que par l'ébullitio[n] prolongée on pourrait changer entièrement le bicarbo-nate en carbonate simple. Après avoir dissous $1^{gr},14[illegible]$ de bicarbonate dans l'eau et avoir fait bouillir la dissolu-tion dans un matras de verre, en renouvelant la quan-tité d'eau évaporée de sorte que de 720 gr. il n'e[n] restât que 10, cette dissolution traitée comme les précé-dentes a donné $0^{gr},641$ de carbonate calcique qui corres-pondent à 24,51 d'acide, nombre qui est un peu plu[s] fort que ne l'indique le calcul dans le carbonate simple Il est cependant à remarquer que ce résultat n'est pas ri-goureusement exact; le matras ayant été attaqué pa[r] l'ébullition long-temps prolongée de la dissolution alca-line, il se formait un dépôt peu considérable, compos[é] particulièrement de carbonate de chaux.

IX. Si on fait bouillir une dissolution de bicarbonat[e] potassique sous une pression plus forte que la pressio[n] ordinaire de l'atmosphère, la quantité d'acide carboni-

que qui se dégage avec la vapeur d'eau, est encore plus petite que dans la septième expérience. Une dissolution de 1^{gr},057 de bicarbonate potassique dans 120 gr. d'eau froide fut mise en ébullition pendant une demi-heure dans une cornue dont le col était en communication avec un tuyau qui se rendait sous le mercure. L'appareil était disposé de la même manière que l'appareil qui sert à la détermination de l'acide carbonique libre qui se trouve dans les eaux minérales. La hauteur de la colonne de mercure que le gaz qui se dégageait était forcé de soulever était d'un pouce ou un peu au delà, mais quoique peu considérable elle influait cependant sur le résultat ; le dégagement d'acide carbonique était moins grand que dans la septième expérience. La dissolution refroidie qui est restée a donné 0^{gr},843 de carbonate calcique, ce qui correspond à 0^{gr},3685 d'acide carbonique. 100 parties de bicarbonate n'ont perdu que 8,95 d'acide carbonique au lieu de 10,98 qu'ils auraient dû perdre si le bicarbonate s'était changé en sesquicarbonate. La quantité d'acide carbonique gazeux correspondait assez exactement à la perte d'acide carbonique du sel employé.

En augmentant la hauteur de la colonne de mercure et refaisant l'expérience citée, j'ai obtenu encore une quantité plus petite d'acide carbonique. Il résulte de ces expériences que, quoique dans le bicarbonate potassique sec la totalité de l'acide carbonique et de l'eau de cristallisation soient tellement unies à l'oxide potassique, comme le prouvent la première et la seconde expérience, que ni le vide et l'acide sulfurique ni l'hydrate potassique ne puissent les en séparer, cela arrive cependant si on opère sur une dissolution froide de ce sel dans l'eau. On voit,

d'après la cinquième expérience, que le vide est suffisant pour faire perdre à la température ordinaire à une dissolution, de l'acide carbonique. Mais comme les différens gaz et aussi un mélange d'azote et d'oxigène n'exercent aucune pression sur l'acide carbonique qui se trouve retenu très faiblement dans une dissolution et agissent comme le vide, la petite quantité d'acide carbonique dans l'air d'ailleurs ne pouvait exercer une grande pression, il résulte qu'une dissolution froide de bicarbonate potassique doit se décomposer dans l'air atmosphérique et dégager de l'acide carbonique. L'acide carbonique qui s'échappe forme une couche au dessus de la dissolution, et empêche la décomposition ultérieure de celle-ci si on n'enlève pas cette couche. Mais si on s'en débarrasse, soit par l'ébullition (les vapeurs d'eau chassant l'acide), soit en plaçant la dissolution dans le vide, soit enfin en plaçant aux alentours de la dissolution de l'hydrate potassique, une grande quantité d'acide carbonique se dégage et on peut, en répétant plusieurs fois les procédés, changer tout-à-fait le bicarbonate en carbonate simple. On peut donc en quelque sorte comparer la dissolution du bicarbonate avec des dissolutions d'alcool ou d'acide chlorhydrique dans l'eau, dans lesquelles l'affinité de l'eau pour l'alcool ou l'acide hydrochlorique contrebalancent la tension de ces corps volatils dans un rapport dépendant des parties constituantes, de sorte que ce rapport ne peut plus être changé ni par une ébullition ni à l'aide du vide : ce qui arrive quand une dissolution de bicarbonate se convertit en carbonate simple. Mais les solutions de bicarbonate potassique et les dissolutions des bicarbonates des alcalis fixes

se distinguent principalement des dissolutions que nous avons citées plus haut en ce qu'elles peuvent être préparées sous une forme solide, forme dans laquelle, par augmentation de la force de cohésion, l'acide est retenu plus intimement. L'affinité de l'acide carbonique dans une dissolution de carbonate de potasse simple pour former un sesquicarbonate est si faible, si cette affinité existe en effet, ce qui peut être probable d'après les sixième et septième expériences, que la combinaison qui en résulte placée dans le vide et évaporée jusqu'à siccité se change en bicarbonate potassique solide qui n'est plus décomposé sous cette forme par le vide et en carbonate potassique simple. J'ai souvent évâporé à siccité une dissolution de bicarbonate potassique sous la machine pneumatique au dessus de l'acide sulfurique pour obtenir des cristaux de sesquicarbonate d'après le procédé de Berthollet. Mais une partie de la masse que j'obtenais attirait l'humidité, l'autre partie qui restait sèche était composée de cristaux de bicarbonate potassique qui, par leur forme, ne différaient pas des cristaux de bicarbonate obtenus par les procédés ordinaires. Cependant il est à remarquer que quoique la masse qui a attiré l'humidité la première donnât un précipité à froid dans une dissolution de sulfate magnésique et qu'elle ne fût donc composée que de carbonate potassique simple, la masse qui attirait l'humidité plus tard, diluée dans l'eau, ne montrait plus ce caractère, ce qui a pu provenir d'un peu de bicarbonate potassique mêlé à la dissolution. Il faut cependant agir avec précaution quand on se sert du sulfate magnésique comme réactif pour voir si une dissolution d'un carbonate alcalin (soit oxide potassique, soit oxide sodique)

est composée seulement d'un carbonate simple ou si elle contient un excès d'acide carbonique, surtout si on opère sur de petites quantités, parce que le précipité qui se forme à froid dans cette solution, est entièrement soluble, tant dans l'excès d'une dissolution d'un carbonate, que dans l'excès d'une dissolution de sulfate magnésique.

Oxide sodique et acide carbonique.

Le sesquicarbonate sodique se présentant non seulement en masses considérables et dans beaucoup de localités dans la nature, mais pouvant être obtenu cristallisé artificiellement, il me paraissait très vraisemblable que l'affinité d'une dissolution de carbonate sodique simple pour la quantité d'acide carbonique qui est nécessaire pour former le sesquicarbonate, devait être plus forte que dans les combinaisons correspondantes d'oxide potassique. C'est une opinion généralement admise qu'une dissolution de bicarbonate sodique se change en sesquicarbonate sodique, tant par l'ébullition que par le vide. Quelques expériences que j'ai entreprises à ce sujet sont tout-à-fait contraires à cette opinion.

X. $1^{gr},9705$ de très beaux cristaux de bicarbonate sodique furent dissous dans 270 gr. d'eau, et la dissolution placée dans le vide au dessus de l'acide sulfurique a été évaporée jusqu'à siccité. L'acide carbonique qui se dégageait fut enlevé de temps en temps. La masse desséchée dissoute dans l'eau froide et traitée par une dissolution de chlorure calcique chargée d'ammoniaque a donné $1^{gr},726$ de carbonate calcique, ce qui correspond à $0^{gr},7544$ d'acide carbonique, ou en centièmes à 38,28,

quantité qui coïncide assez avec celle d'acide carbonique contenue dans le sesquicarbonate sodique. Si le bicarbonate se changeait en ce sel, il faudrait que 100 parties perdissent 13,05 d'acide carbonique et que 39,15 parties restassent combinées à l'oxide sodique. Il me semblait, en répétant ces expériences, que l'acide carbonique se dégageait dans le vide avec moins de violence de cette dissolution que de la dissolution correspondante du sel potassique. Si on n'avait pas employé de l'acide sulfurique, l'acide carbonique se serait dégagé pendant une demi-heure en plus petite quantité; cependant Dobereiner soutient avoir changé par ce moyen le bicarbonate en sesquicarbonate.

XI. J'ai répété la huitième expérience avec $1^{gr},264$ de bicarbonate sodique et je les ai fait bouillir avec la même quantité d'eau que dans l'expérience citée avec le sel potassique; dans ce cas le résultat n'a pas été non plus d'une exactitude rigoureuse; le verre ayant subi une altération, j'ai obtenu un précipité insoluble, composé principalement de carbonate calcique. La dissolution filtrée et traitée par la manière indiquée plusieurs fois a donné $0^{gr},918$ de carbonate calcique qui correspondent à $0^{gr},40124$ d'acide carbonique, ou en centièmes à 31,74. Cette quantité ne correspond ni à 26,10 parties d'acide carbonique qui sont contenues dans le carbonate simple, ni à 39,15 qui représentent l'acide carbonique du sesquicarbonate; dans le premier cas elle est, comme on voit, trop petite; dans le second cas elle est trop grande. Mais ce résultat est contraire à l'opinion que, par l'ébullition, on change seulement le bicarbonate en sesquicarbonate. Si on prolongeait l'ébulli-

tion, surtout dans une capsule ouverte, on changerait tout-à-fait le bicarbonate en carbonate.

J'ai dissous dans l'eau du sesquicarbonate sodique préparé artificiellement, et du sel naturel connu sous le nom de sel de Trona, et j'ai fait bouillir la dissolution assez long-temps dans une capsule de platine découverte, en ayant soin de renouveler l'eau qui s'évaporait. Après une ébullition de plusieurs heures, la dissolution a donné un précipité à froid par une dissolution de sulfate magnésique. Le sesquicarbonate sodique s'est donc changé par l'ébullition en carbonate simple.

Une dissolution de sel de Trona faite à froid, placée dans le vide au dessus de l'acide sulfurique et évaporée, mais pas à siccité, ne dégageait pas visiblement d'acide carbonique. J'ai remarqué au bord de la capsule une efflorescence qui dissoute dans l'eau n'a pas donné de précipité avec le sulfate magnésique, ensuite de petits cristaux grenus, ressemblant par leur forme au bicarbonate, difficilement solubles dans l'eau et dont la dissolution ne donnait pas de précipité avec le sulfate magnésique; enfin, de gros cristaux de la forme de ceux du carbonate qui s'effleurissaient à l'air et dont la dissolution donnait un précipité à froid avec le sulfate magnésique: je n'ai pas remarqué de cristaux de sel de Trona. Dans cette expérience, le sesquicarbonate s'est donc changé en bicarbonate et carbonate.

Le moyen de préparer le sesquicarbonate artificiellement, ne réussit donc pas toujours; cela dépend de circonstances qu'on n'a pas pu encore expliquer. Ni M. Sottmann, ni le chef de sa fabrique, M. Bauer, qui prépare de grandes quantités de bicarbonate depuis

plusieurs années, n'ont pu m'indiquer ces circonstances. Les cristaux de sesquicarbonate qu'ils m'ont donné avaient été obtenus par hasard, ordinairement en évaporant une dissolution de bicarbonate, mais jamais en mêlant directement avec du carbonate et de l'eau le bicarbonate sodique.

Les cristaux de sesquicarbonate sodique qui m'ont été donnés sont petits, ne s'effleurissent pas à l'air et ont tout-à-fait la forme cristalline, et par là la même composition que le sel de Trona ; mais ils sont si intimement liés avec une petite quantité de carbonate effleuri, qu'ils ont donné à l'analyse un peu moins d'acide carbonique que le sel de Trona n'en contient. En les dissolvant dans l'eau on ne peut plus les faire cristalliser.

L'expérience suivante montre surtout avec quelle affinité faible les parties constituantes de ce sel sont liées entre elles.

XII. $0^{gr},821$ de bicarbonate sodique (1) furent dissous dans à peu près 15 gr. d'eau froide, et la dissolution placée à la température et la pression ordinaires au dessus de l'acide sulfurique, et entourée avec une grande quantité d'hydrate potassique. La dissolution s'est convertie en une masse sèche plus vite que la dissolution de sel potassique dans la quatrième expérience ; cette masse desséchée et effleurie pesait $0^{gr},666$; placée encore une fois au dessus de l'acide sulfurique et de l'hydrate po-

(1) Le bicarbonate employé pour ces expériences avait exactement la composition que lui assigne M. Berzélius. $1^{gr},954$ calcinés dans un creuset de platine pesaient 1,235, ils ont donc perdu en centièmes 36,80 d'eau et d'acide carbonique. Berzélius a trouvé 36,84.

tassique, elle n'a plus changé de poids. Dissoute dans 15 gr. d'eau et desséchée de la même manière, elle pesait $0^{gr},643$; ensuite, dissoute dans l'eau et traitée par une dissolution de chlorure calcique et d'ammoniaque, elle a donné $0^{gr},564$ de carbonate calcique, ce qui correspond à $0^{gr},2465$ d'acide carbonique, c'est-à-dire à un peu plus qu'il ne faut pour former du carbonate simple avec l'oxide sodique qui se trouve dans le bicarbonate. La masse desséchée était composée de $0^{gr},3043$ d'oxide sodique, 0,2465 d'acide carbonique et 0,0922 d'eau. La quantité d'oxide sodique citée exige 0,215 d'acide carbonique pour former du carbonate. Il n'est pas douteux qu'on aurait eu du carbonate pur si on avait encore dissous et évaporé la masse à plusieurs reprises.

Les solutions de bicarbonate potassique et de bicarbonate sodique ne pouvant être changées exactement en solutions de sesquicarbonate, le procédé ordinaire employé pour déterminer la quantité d'acide carbonique dans les eaux minérales est insuffisant et inexact. D'après ce procédé, on cherche à déterminer par l'ébullition de l'eau minérale la quantité d'acide carbonique qui s'échappe à cette température et qu'on appelle ordinairement la quantité libre ou à demi combinée d'acide carbonique de l'eau minérale. Mais cette quantité est différente suivant la durée de l'ébullition et la pression de la colonne de mercure que le gaz qui s'échappe est obligé de soulever; ensuite, il est très difficile et incertain de déterminer la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans l'eau pendant l'opération. Il me semble donc préférable, dans ces sortes d'analyses, de déterminer la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans

les eaux minérales par précipitation, à l'aide d'une dissolution de chlorure calcique, ou mieux, d'une dissolution de chlorure barytique. A cet effet, on ajoute à l'eau une dissolution d'un des sels mentionnés chargée d'une quantité suffisante d'ammoniaque; on laisse le précipité se déposer dans un flacon bien bouché et on filtre à l'abri de l'air. Si l'on a employé un sel de baryte, le précipité contient toute la quantité d'acide sulfurique qui se trouve dans l'eau minérale, et celle d'acide phosphorique s'il y en a. Après avoir pesé le précipité calciné préalablement, on en sépare le sulfate de baryte par un acide, et on détermine la quantité d'acide phosphorique qui se trouve dans la dissolution. Mais comme ces eaux minérales contiennent des carbonates terreux et du peroxide de fer dissous par l'acide carbonique, qui se précipite aussi par l'ammoniaque, il est préférable de faire bouillir une partie d'eau à analyser pour pouvoir retrancher le poids du précipité composé des carbonates terreux et peroxide de fer qui se dépose pendant l'ébullition, du poids du précipité formé par l'addition d'une dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique chargée d'ammoniaque.

Ce procédé n'est pas tout-à-fait exact, parce que le carbonate barytique et le carbonate calcique ne sont pas entièrement insolubles dans l'eau, et que ce dernier, en n'opérant pas avec précaution, se dépose sur les parois du vase; mais ces circonstances ne contrebalancent pas les autres avantages; avec un peu d'habitude on saisit le point où il faut cesser de laver le précipité.

Sur la manière de se comporter de l'Acide Sulfurique anhydre avec quelques Chlorures métalliques et quelques Sels;

Par Henri Rose (1).

Lu à l'Académie des Sciences le 2 juin 1836.

Les vapeurs d'acide sulfurique anhydre conduites sur de l'oxide calcique anhydre, ou de l'oxide plombique, réduits en poudre fine et placés dans des vases entourés de glace, ne sont pas absorbées par ces bases. Les vapeurs d'acide se condensent d'abord sur les parties du vase les mieux refroidies, en petites masses cristallines, et si ces parties sont couvertes par les bases, l'acide s'y dépose sous forme cristalline sans se combiner nullement avec elles.

La combinaison entre l'acide sulfurique anhydre et les bases fixes anhydres, ne s'effectue qu'en chauffant ces dernières. Si l'on fait passer les vapeurs de l'acide anhydre sur l'oxide calcique anhydre chauffé, mais pas au rouge, elles sont absorbées entièrement. L'acide sulfurique anhydre se combine, au contraire, avec l'oxide potassique hydraté desséché à la température ordinaire, en s'échauffant fortement.

On sait comment l'acide sulfurique hydraté se com-

(1) Traduit de l'allemand par M. Ph. Walter, doct. en philosoph.

porte envers les bases anhydres. Cependant, la grande différence entre la manière d'agir de l'acide anhydre et de l'acide sulfurique hydraté à la température ordinaire sur d'autres substances, ressort davantage dans leurs actions sur quelques chlorures métalliques. C'est Sertürner qui, le premier, a soutenu avoir obtenu du gaz chlorhydrique et du sulfate sodique, en décomposant à une température rouge du chlorure sodique par l'acide sulfurique anhydre. Dobereiner soupçonnait dans cette réaction la formation d'une combinaison de chlore et d'acide sulfureux; et L. Gmelin a prouvé, par ses expériences, que les gaz qui s'échappent sont composés de chlore et d'acide sulfureux.

J'étais curieux d'examiner l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le chlorure ammonique; à cet effet, j'ai fait passer les vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur ce sel desséché et placé dans un vase entouré de glace. Ces vapeurs furent à l'instant absorbées en grande quantité par le sel, et l'acide ne se condensait pas sur les parois du vase dégarnies de sel, même quand on eut le soin de les refroidir plus fortement. Pendant cette absorption, il ne se dégageait ni du gaz chlorhydrique, ni du chlore, ni enfin du gaz sulfureux, mais le sel se changeait en une masse transparente compacte, d'abord flexible, qui plus tard durcissait. Cette masse, après avoir acquis une certaine épaisseur, préservait le sel pulvérisé placé au dessous, du contact des vapeurs de l'acide, de sorte qu'aucune combinaison ultérieure ne pouvait plus avoir lieu. Si on continuait à faire passer les vapeurs d'acide anhydre dans le vase, elles se condensaient en masses cristallines sur d'autres points du vase, refroidis

fortement. Mais si on emploie le sel ammoniac en excès, si on a soin de briser de temps en temps les masses qui se forment, et si on expose ainsi le sel à l'action renouvelée des vapeurs de l'acide, on obtient des masses compactes qui ne dégagent pas de vapeurs à l'air sec, comme l'acide sulfurique anhydre.

La masse saline qui est une combinaison d'acide sulfurique anhydre et de chlorure ammonique non altéré, se décompose par quelques gouttes d'eau, en dégageant avec violence du gaz chlorhydrique. Si l'on emploie à la décomposition beaucoup d'eau, le gaz chlorhydrique se dissout dans l'excès d'eau. La combinaison exposée à l'air humide dégage du gaz chlorhydrique et se change en sulfate ammonique hydraté ; la dissolution de ce dernier dans l'eau donne non seulement avec une dissolution de chlorure barytique, mais aussi avec une dissolution de chlorure strontique à froid, un précipité blanc et abondant. La dissolution ne contient donc pas de sulfate ammonique anhydre. Si on chauffe la combinaison, il se dégage d'abord du gaz chlorhydrique ; si on continue de chauffer, les mêmes phénomènes qui se présentent en sublimant le sulfate d'ammoniaque se montrent dans cette circonstance. Je regardais d'abord la masse saline obtenue comme une combinaison de sulfate ammonique anhydre avec du gaz chlorhydrique, dont la composition était analogue à celle du sulfate ammonique ordinaire ; seulement, dans la première combinaison, c'est le gaz chlorhydrique qui remplace l'eau de la seconde. Je pensais qu'en versant de l'eau sur cette combinaison on en chassait le gaz chlorhydrique, et on formait une dissolution de sulfate ammonique hydraté,

qui se comporte envers les dissolutions des oxides barytique ou strontique comme les dissolutions des autres sulfates.

Cependant je n'ai pas vu se confirmer cette opinion sur la composition de cette substance, quand j'ai essayé de la préparer en faisant passer du gaz chlorhydrique desséché sur du sulfate ammonique anhydre; ce sel n'absorbait rien. Mais ce qui m'a forcé d'abandonner tout-à-fait cette théorie, c'est la manière de se comporter de l'acide sulfurique anhydre avec le chlorure potassique et le chlorure sodique, action qui est tout-à-fait contraire à l'opinion émise plus haut. Quand j'ai fait passer les vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur du chlorure potassique desséché, pulvérisé et refroidi, en opérant de la même manière qu'avec le sel ammoniac, les mêmes phénomènes se sont présentés. Je n'ai observé aucun dégagement de gaz, les vapeurs de l'acide ont été absorbées complétement et ont changé le chlorure potassique en une masse compacte, transparente et dure; ce n'est que quand une croûte d'une certaine épaisseur de cette masse s'était formée, que l'acide se condensait sur d'autres points du vase. Si on ajoutait un peu d'eau à la masse obtenue, du gaz chlorhydrique se dégageait avec violence. Cette combinaison ressemble donc tout-à-fait à la combinaison d'acide sulfurique anhydre et de sel ammoniac; la différence que j'ai cru remarquer dans la préparation, est que le sel ammoniac absorbait avec plus d'énergie l'acide anhydre que le chlorure potassique. Si on chauffe cette combinaison, elle se décompose, et c'est alors que les phénomènes qui ont été décrits par *Gmelin*, dans la décomposition du

sel marin par l'acide sulfurique anhydre, se présentent. D'abord on sent l'odeur du chlore, ensuite l'odeur du gaz sulfureux; le résidu fond à une température douce, tant qu'il y a du chlorure potassique non décomposé; enfin, si on augmente la chaleur et qu'on dissolve la masse chauffée dans l'eau, la dissolution est à peine troublée par une dissolution de nitrate argentique, et devient seulement un peu opaline.

Le chlorure sodique se comporte envers les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, de la même manière que le chlorure potassique.

Les autres combinaisons de chlore n'absorbent pas les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, comme les chlorures de métaux alcalins.

Le chlorure barytique en poudre fine, parfaitement desséché, mais non fondu, n'absorbe pas les vapeurs de l'acide; il en est de même du chloride cuivrique qui reste coloré en brun, en prolongeant même l'action pendant long-temps. Les vapeurs de l'acide ne se condensent pas dans les deux cas là où se trouvent les sels, mais sur les points du vase qui sont plus refroidis que les autres.

L'iodure potassique en poudre absorbe avec avidité les vapeurs de l'acide; il se colore en brun, et ce n'est que quand toute la masse a pris la même couleur, que des cristaux d'acide se déposent sur d'autres parties du vase qui ne sont pas couvertes par l'iodure potassique. Les cristaux de l'acide se colorent, avec le temps, en vert-bleu. L'acide décompose donc déjà à froid l'iodure potassique, il se forme du sulfate potassique, de l'acide sulfureux et de l'iode, et les vapeurs de ce dernier se combinent avec l'acide sulfurique employé en excès, et

donnent la combinaison vert-bleu qui a été pour la première fois décrite par M. Bussy. Si on dissout la masse dans l'eau, la dissolution est, au commencement, colorée par l'iode libre en brun, mais se décolore bientôt par l'action de l'acide sulfureux.

L'iodure ammonique absorbe aussi les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, et est décomposé par ces dernières en une masse d'un rouge brun foncé. Le brômure ammonique est pareillement décomposé par les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre; il se change en une masse jaune, et le vase est rempli de vapeurs de brôme.

Au contraire, le nitrate potassique réduit en poudre fine absorbe les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre sans se décomposer; il se change en une masse d'une couleur blanche, gluante qui durcit avec le temps. Cependant le vase s'est rempli, après quelques jours, de vapeurs rutilantes d'acide nitreux, quoiqu'il ait été bien fermé. La même décomposition avait lieu quand on chauffait une combinaison non altérée et récemment préparée.

Le sulfate potassique en poudre absorbe aussi les vapeurs de l'acide, mais très lentement. Si on chauffe la combinaison obtenue, il se dégage de l'acide sulfurique, et il reste pour résidu une masse de sulfate potassique. Il ne s'est donc pas formé de bisulfate potassique à cause du manque d'eau. Le sulfate ammonique hydraté même absorbe, mais très lentement et en très petite quantité, les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, et forme, à une température élevée, une masse fusible qui se décompose ensuite comme le sulfate ammonique.

acide. Une combinaison très remarquable est celle de l'acide sulfurique anhydre avec le sulfate d'ammoniaque anhydre, et qui se forme toujours quand on fait passer le gaz ammoniaque sur une trop grande quantité d'acide sulfurique anhydre, ou que ce dernier se trouve dans le vase en couches très épaisses. J'ai fait mention de cette combinaison dans un de mes Mémoires précédens, où j'ai dit que c'est elle qui empêche la formation du sulfate ammonique anhydre d'une grande pureté, quand on veut opérer en grand. Cette combinaison forme des morceaux d'un aspect vitreux qui ressemblent à la gomme arabique; elle attire l'humidité de l'air, tombe en déliquescence, se dissout facilement dans l'eau; arrosée d'eau, elle fait entendre un sifflement; et ce même phénomène se présente en dissolvant du sulfate ammonique anhydre, s'il contient un peu de cette substance; elle se change difficilement en sulfate ammonique anhydre neutre, lors même qu'on l'expose long-temps au contact de l'ammoniaque sèche.

Mémoire sur l'Ether mucique et sur la véritable Formule de l'Acide Mucique;

Par M. J. Malaguti,
Chimiste attaché à la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

Quand on mêle une partie d'acide mucique avec quatre parties d'acide sulfurique, et qu'on chauffe doucement le mélange, on trouve qu'il se colore en

rose très tendre ; ensuite il devient d'un beau rouge cramoisi, et se fonce de plus en plus jusqu'à devenir noir (1). Arrivé à ce point, on le retire du feu, on bouche hermétiquement le récipient, et au bout de douze heures, on y verse peu à peu, et sans refroidir, quatre parties d'alcool d'une densité de 0,814. On trouve, après vingt-quatre heures de repos, que la masse s'est figée. Pour la retirer du récipient, on y verse de l'alcool, on l'agite brusquement et on la jette sur un filtre. La masse égouttée et desséchée a un aspect cristallin et une couleur d'un blanc sale. Pour l'avoir très pure, il faut la dissoudre plusieurs fois dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose, par le refroidissement, sous forme de cristaux.

Ces cristaux sont des prismes tétraèdres, terminés par une seule face perpendiculaire aux côtés et d'une limpidité parfaite. Ils sont insipides d'abord, mais laissent un arrière-goût amer : ils fondent à + 158° C., se prennent à + 135° en une masse cristalline. Un peu avant de fondre, ils dégagent une petite quantité d'un liquide huileux brunâtre. Si, après que la masse fondue s'est solidifiée, on laisse baisser la température jusqu'à + 70°, et qu'ensuite on la fasse remonter, la fusion a lieu à + 150° ; à + 170° la matière noircit

(1) Je pense qu'il se forme une combinaison d'acide mucique et d'acide sulfurique (acide sulfomucique?), car j'ai remarqué qu'en versant cette dissolution sulfomucique dans une certaine quantité d'eau distillée et saturant la liqueur par du carbonate de baryte, on trouve dans la liqueur neutre une quantité très abondante de baryte ; mais en peu de temps il se forme un précipité spontané de mucate et de sulfate de baryte.

et se décompose. Les produits de la décomposition ignée sont de l'alcool, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide pyro-mucique, qui, en partie, cristallise dans la voûte de la cornue, de l'acide acétique, de l'hydrogène carboné et un résidu charbonneux.

La densité de ces cristaux est 1,17 à la température de + 20° C. Ils sont insolubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool bouillant et très peu solubles dans l'alcool froid. Mille parties d'alcool à 0,814 de densité, à + 15°,5 n'en dissolvent que 6,4. Ils sont très solubles dans l'eau bouillante, et la dissolution laisse déposer par le refroidissement de beaux cristaux qui affectent la forme d'un prisme droit à base parallélogrammique obliquangle, présentant souvent deux faces beaucoup plus étendues que les autres. La densité de ces cristaux est 1,32 à la température + 20° C. Leur solubilité est de 2,27 parties sur cent d'eau à + 15°. Ils fondent à + 158°, et la masse fondue se fige à + 122°. Si on baisse la température à + 70°, et qu'on échauffe de nouveau, la masse figée prend une consistance butireuse à + 100°, et entre en pleine fusion à + 130°; tandis que les cristaux obtenus par le refroidissement d'une dissolution alcoolique, se figent à + 135°, et fondent de nouveau à + 150°. Si on excepte ces différences de fusibilité, les réactions des deux espèces de cristaux sont les mêmes, de manière que tout ce que je dirai dorénavant leur est applicable indistinctement.

Les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, décomposent immédiatement une dissolution de la substance, en donnant un précipité de mucate. La potasse et la soude la décomposent par l'ébullition en dégageant

de l'alcool. Une ébullition prolongée produit le même effet.

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniaque sec sur de la matière fondue, il n'y a aucune action ; mais si l'on pousse la chaleur à + 170°, il y a dégagement d'alcool, formation de carbonate d'ammoniaque et d'une matière huileuse très aromatique, qui, agitée pendant quelque temps dans l'eau, s'y dissout en la colorant en jaune : je n'ai remarqué aucun dégagement de gaz carburé.

Un courant de chlore sec en passant sur la matière fondue, ne présente aucun phénomène ; mais après le refroidissement, la masse non cristallisée est transparente comme de l'ambre dont elle a la couleur, et devient très soluble dans l'alcool. Il suffit de son volume d'alcool et d'une légère chaleur, pour que la dissolution soit complète ; et si on verse sur cette dissolution du nitrate d'argent, il ne se manifeste aucun trouble. En considérant le procédé à l'aide duquel on prépare la matière cristalline, et les différentes réactions auxquelles elle donne lieu, on doit en conclure que c'est un éther composé d'oxacide. Dirigé par l'analogie et la théorie à la fois, j'en avais calculé la composition, et j'attendais de l'analyse le résultat suivant :

Carbone.......	42,70
Hydrogène......	6,97
Oxigène......	50,33
	100,00

Ce qui représente une combinaison d'un atome d'acide

mucique et d'un atome d'éther sulfurique ; mais l'expérience m'a donné des nombres très différens.

Première expérience. — 0,602 gr. matière cristallisée dans l'alcool et desséchée à l'air, ont donné par la combustion avec l'oxide de cuivre dans l'appareil de M. Liebig, acide carbonique gr. 0,993, eau gr. 0,368.

Deuxième expérience. — 0,320 gr. matière cristallisée dans l'alcool et desséchée dans un courant d'air sec à + 110° C. ont donné : acide carbonique gr. 0,525, eau gr. 0,197.

Troisième expérience. — 0,551 gr. matière cristallisée dans l'eau, desséchée à l'air, ont donné : acide carbonique gr. 0,915, eau gr. 0,346.

Quatrième expérience. — 0,295 gr. matière cristallisée dans l'eau, desséchée à la température de + 110° dans un courant d'air sec, ont donné : acide carbonique gr. 0,485, eau gr. 0,183.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	45,61	45,36	45,91	45,45
Hydrogène...	6,78	6,83	6,97	6,88
Oxigène.....	47,61	47,81	47,12	47,67
	100,00	100,00	100,00	100,00

En traduisant ces chiffres en atomes, on a :

$$\left.\begin{array}{ll} C^{20}\ldots\ldots & 45,61 \\ H^{18}\ldots\ldots & 6,69 \\ O^{8}\ldots\ldots & 47,70 \\ \hline & 100,00 \end{array}\right\} = \underset{\text{Acide mucique.}}{C^{12}\,H^{10}\,O^{8}} + \underset{\text{Hydr. bicarboné.}}{C^{8}\,H^{8}}.$$

nalyses font croire, ou qu'il s'agit d'une anomalie euse, et qu'aucune théorie connue ne pourrait r; savoir : d'un oxacide qui se combinerait l'hydrogène carboné anhydre, ou bien que nucique joue le même rôle qu'un hydracide, peut-être, il est un hydracide lui-même. Dans certitude, j'ai cru indispensable l'analyse du l'ammoniaque. Tous les sels ammoniacaux conde l'eau. Or, si le mucate d'ammoniaque est , cela peut indiquer que l'acide mucique est acide, dont le radical serait composé de C^{12} H, au contraire, le mucate d'ammoniaque est , et rentre dans la loi commune aux sels ammo-, l'existence d'un mucate d'hydrogène carboné t qu'un fait à part, sur lequel on ne pourrait ononcer maintenant.

icate d'ammoniaque dont je me suis servi était ux prismatiques à quatre pans aplatis, sans et ne laissant aucun résidu par la combustion. réparé en projetant les cristaux de bi-carbonate iaque dans une dissolution chaude d'acide muitrêmement pur, jusqu'à ce qu'il y eût un excès rbonate, et en abandonnant la dissolution à te. Les cristaux obtenus ont été purifiés par olutions successives dans l'eau.

gr. mucate d'ammoniaque desséché dans un d'air sec à + 110° C., a donné, par la comavec l'oxide de cuivre, gr. 0,884 acide carboet gr. 0,381 eau, qui, calculés en centièmes, carbone 29,83, hydrogène 6,67.

Le mucate d'ammoniaque desséché à + 110°,

ont donné 77,25 centimètres cubes d'azote, qui, ramenés à la température de 0 et à la pression 0,76, sont restés 75,468 = gr. 0,09568 azote, ou 11,39 pour cent.

En résumant les deux analyses, on a :

Carbone.....	29,83	=	C^{12}.....	29,86
Hydrogène...	6,67	=	H^{16}....	6,50
Azote.......	11,39	=	Az^{2}....	11,52
Oxigène.....	52,11	=	O^{8}....	52,12
	100,00			100,00

Voilà donc du mucate d'ammoniaque anhydre.

Si l'acide mucique est réellement un hydracide, on peut supposer que le chlore, l'iode, le brôme, le chlorure de phosphore, le gaz ammoniac sec, etc., agiront sur lui de manière à rendre, sinon évidente, au moins très probable, l'existence de son radical; mais tous ces corps n'ont produit aucune modification sur l'acide mucique, tant que la température ne dépassait pas les 180° C.; au delà, il n'y avait que les résultats qu'on aurait pu prévoir pour chaque corps, en partant de la nature des produits de l'acide mucique décomposé par la chaleur.

Ce n'est qu'après avoir épuisé toutes ces conjectures que j'ai soupçonné que la formule assignée à l'acide mucique n'était pas exacte, et que sa capacité de saturation ne l'était pas non plus. En effet, si on admet que l'acide mucique, au lieu d'avoir pour formule $C^{12}\,H^{10}\,O^{8}$ ait $C^{12}\,H^{8}\,O^{7} + H^{2}\,O$, alors le mucate d'hydrogène carboné et le mucate d'ammoniaque anhydre disparaissent pour faire place à un mucate d'éther ($C^{12}\,H^{8}\,O^{7} +$

$C^8 H^{10} O$), et à un mucate d'ammoniaque hydraté (C^{12} $H^8 O^7 + H^6 Az^2 + H^2 O$).

Cependant Berzélius, dans le second volume de son Traité de Chimie, page 143, édition de Paris, dit en parlant de l'acide mucique : *Sa capacité de saturation est de 7,57, c'est-à-dire d'un huitième de la quantité d'oxigène qu'il contient.* Cela signifie que l'acide mucique en combinaison avec les bases contient huit atomes d'oxigène ; mais, comme on va voir, l'analyse du mucate d'argent ne laisse pas tirer les mêmes conclusions que Berzélius a tirées de l'analyse du mucate de plomb, il y a 20 ans.

J'ai préparé du mucate d'argent, en versant goutte à goutte un léger excès d'une dissolution neutre de nitrate d'argent dans une dissolution de mucate d'ammoniaque pur. Le précipité très blanc a été lavé tant que les eaux de lavage donnaient une réaction par l'acide hydrochlorique.

Le mucate d'argent que j'ai brûlé avait été desséché à + 100° C., sans rien perdre de son poids ; seulement il était devenu un peu rougeâtre, la température élevée ayant agi comme la lumière.

Première expérience. — 0gr,826 de mucate d'argent ont laissé un résidu métallique égal a 0gr,420.

Deuxième expérience. — 1gr,371 ont laissé un résidu métallique égal à 0gr,694.

Si on considère le mucate d'argent comme composé d'un atome d'acide mucique ordinaire et d'un atome d'oxide d'argent, c'est-à-dire $C^{12} H^{10} O^8 + Ag\ O$, cent parties doivent laisser après la combustion un résidu métallique égal à 48,74.

Si on considère le mucate d'argent comme co d'un atome d'acide mucique moins un atome d'e d'un atome d'oxide d'argent, c'est-à-dire $C^{12} H^{8}$ $Ag\ O$, cent parties doivent laisser un résidu méi égal à 50,80.

Or, d'après la première expérience, le résidu lique est de 50,84 pour 100; et, d'après la secon périence, le résidu métallique est de 50,61 pou L'accord qui existe entre l'expérience et le cal dispense de faire l'analyse du mucate d'argent par de cuivre, et je puis conclure :

1° Que la véritable capacité de saturation de mucique est 8,644, et non pas 7,57.

2° Que la formule de l'acide mucique adoptée j présent doit être considérée comme représentant mucique libre; et que celle de l'acide dans les $C^{12} H^{8} O^{7}$, et non pas $C^{12} H^{10} O^{8}$.

3° Que l'éther mucique est un véritable éthe posé, dont la composition est analogue à celle des éthers composés d'oxacide.

4° Que le mucate d'ammoniaque est un sel co d'après la loi de composition commune aux sels a niacaux.

Nota. Pour préparer le mucate de méthylèn suivi le même procédé que pour préparer l'éth cique, en substituant l'esprit de bois à l'alcool. C veau sel de méthylène est solide, cristallisé, inc fixe et insipide; on peut l'obtenir cristallisé da cool et dans l'eau, et sa cristallisation n'est pas s noncée que celle de l'éther mucique. Les cristaux

pités d'une dissolution alcoolique, examinés au microscope, présentent la forme de lamelles et de prismes rectangulaires, qui paraissent biselés. Les cristaux précipités d'une dissolution aqueuse ont la forme de prismes à six pans aplatis, qui paraissent dériver d'un prisme à base rhomboïdale.

Le mucate de méthylène exposé à une température élevée, ne se comporte pas comme l'éther mucique; d'abord il se décompose avant de fondre. La décomposition commence à + 163° C., et se manifeste par un dégagement d'une matière noire huileuse : à + 174° la masse se change en un liquide noir qui se boursouffle et dégage le gaz carburé. Il y a encore une différence pour la solubilité. Le sel méthylénique est très peu soluble dans l'alcool bouillant; une partie de sel exige 200 parties d'alcool bouillant (0,814), et par le refroidissement elle se précipite presque entièrement sous forme d'une poussière cristalline. En revanche, il est très soluble dans l'eau bouillante, d'où il se précipite en partie par le refroidissement. La densité des cristaux obtenus dans l'alcool est 1,48 à + 20°; les cristaux obtenus dans l'eau ont la densité 1,53, même température. La combustion de la matière avec l'oxide de cuivre a donné les résultats suivans :

Première expérience — 0gr,460 de matière cristallisée dans l'alcool, et desséchée à l'air, ont donné 0gr,677 d'acide carbonique, et 0gr,246 d'eau, ou bien :

Carbone..........	40,69
Hydrogène........	5,93
Oxigène..........	53,38
	100,00

Deuxième expérience. — $0^{gr},611$ de matière crist lisée dans l'eau et desséchée à l'air, ont donné $0^{gr},9$ d'acide carbonique, et $0^{gr},324$ d'eau, ou bien,

Carbone........	40,72
Hydrogène......	5,88
Oxigène........	53,40
	100,00

En adoptant la moyenne de ces deux analyses, trouve que le mucate de méthylène est composé de

	Trouvé.		Calculé
Carbone....	40,70	$= C^{16}$.....	40,79
Hydrogène..	5,90	$= H^{14}$....	5,82
Oxigène....	53,40	$= O^{8}$.....	53,39
	100,00		100,00

La composition du mucate de méthylène confirme que j'ai voulu prouver par l'analyse de l'éther muciq c'est-à-dire que la formule ordinaire de l'acide muciq exprime l'acide mucique hydraté. En effet, la formı empyrique $C^{16} H^{14} O^{8}$, représente un atome d'acide m cique anhydre et un atome de monohydrate de méth lène $C^{12} H^{8} O^{7} + C^{4} H^{4} + H^{2} O$; s'il en était autı ment, la composition en centièmes du mucate de m thylène serait : carbone, 37,95; hydrogène, 6,19; o: gène, 55,86; laquelle composition serait représen par la formule : $C^{16} H^{16} O^{9} = C^{12} H^{10} O^{8} + C^{4} H^{4}$ $H^{2} O$, ce qui est contraire à l'expérience.

Voyage en Orient par M. le maréchal duc de Raguse, membre libre de l'Académie des Sciences.

Nous allons extraire de cette relation de voyage la plupart des résultats numériques qu'elle renferme.

Températures de sources.

Le bain thermal de Kukurli, à Broussa en Bithynie + 84° C. (1)
Le grand bain de Yeni Kaplidja. . . . . + 64°

M. le maréchal Marmont dit qu'à Broussa il a vu un homme rester *long-temps* dans un bain d'eau dont la température était + 78° centigrades (2).

---

(1) En 1825, M. Jouannin avait trouvé pour la température de la source de Kukurli, au point où elle sort de terre, + 87°,5 C. Le Yeni Kaplidja, à sa sortie du sol, lui avait donné précisément le même degré. La source thermale la plus chaude d'Europe, celle de Chaudes-Aigues, ne marque que 80°.

(2) En 1774, Fordyce, Banks, Solander, Blagden, Dundas, Home, North, lord Seaforth et le capitaine Phipps entrèrent tout nus dans une chambre où la température atmosphérique était de + 128° C., et y restèrent pendant huit minutes. La plus abondante transpiration garantissait les chairs des effets qu'une aussi haute température de l'air aurait certainement produits sans cela.

Cette expérience ne doit pas être confondue avec celles où le corps humain est plongé dans l'eau. Newton donna + 42° C. comme la plus forte chaleur d'un bain d'eau où l'on puisse tenir la main en la remuant. Il s'assura que si la main ne remue pas, on peut aller 8° plus haut ou à + 50° C. Les savans anglais dont j'ai donné les noms à la

La grande source qui sort du pied de l'Olympe et abreuve une grande partie de Broussa est à . . . . + 13°,5
Les sources du Scamandre sont à . . . . + 17°,3
La Fontaine du Pacha, à Smyrne, à. . . . . + 20°,0
Les eaux thermales de Siggia, à deux lieues de Smyrne, à + 56°,0
La source du lac de Tantale à. . . . . + 14°,5
Les sources de la plaine de Beyrout à . . . . + 21°,0
Une source à Balbec à . . . . + 15°,0
La Fontaine d'Élisée, à Jéricho, à . . . . + 20°,0

---

première ligne de cette note, trouvèrent par une moyenne qu'on peut endurer avec la main une température

de + 47° C. dans le mercure,
de + 50°,5 dans l'eau,
de + 54° dans l'huile,
de + 54°,5 dans l'alcool.

Le médecin Carrère rapporte qu'un homme robuste ne put pas rester plus de trois minutes dans un bain d'eau thermale du Roussillon dont la température était + 50° C.

Lemonnier se baignait habituellement à Barèges à la température de + 38° C. Il restait chaque fois dans le bain pendant une demi-heure sans inconvénient; mais dans une expérience où le thermomètre marquait + 45°, après six minutes d'immersion, la sueur ruisselait de tous les points du visage de ce médecin; tout son corps était rouge et gonflé; à la huitième minute il éprouva des étourdissemens qui l'obligèrent à se retirer.

Le docteur Berger fixe à + 42° C. la chaleur d'un bain d'eau pure qu'on ne peut endurer sans en être incommodé, sans que le pouls ne s'accélère d'une manière inquiétante.

Il y a toutefois bien loin de ces nombres aux + 78° que marquait le thermomètre dans le bain où le duc de Raguse a vu un Turc se tenir plongé pendant long-temps. Ce résultat ayant fait naître des doutes, voici la réponse du maréchal : « C'est de mes yeux que j'ai « vu l'homme se baigner. Le docteur Jeng (Autrichien) l'a vu comme « moi, et ce médecin me fit remarquer dans le moment même combien « bien le fait était extraordinaire. Ainsi je donne mon observation « pour parfaitement certaine. »

Température à l'ombre et au soleil.

Nous rapporterons les observations thermométriques faites à l'ombre et au soleil, lorsque nous aurons eu le temps de les réunir en tableaux et de les comparer à celles qui ont été recueillies dans d'autres régions du globe.

Electricité atmosphérique.

J'aperçois dans le mémoire trois observations d'*électricité atmosphérique négative* faites à Constantinople *par un temps serein;* trois observations du même genre d'Alexandrie, et trois observations toutes pareilles faites près du Caire. Nous ne pensons pas qu'en France, qu'en Angleterre, qu'en Allemagne, aucun observateur ait jamais trouvé l'électricité de l'atmosphère *négative* par un ciel serein. Les résultats de M. le maréchal Marmont doivent donc exciter l'attention des physiciens. Voici, dans les propres termes du mémoire, le procédé qui était suivi dans les expériences.

Pour déterminer la nature de l'électricité, on se servait d'une petite colonne en verre contenant une pile sèche de 400 disques. Une tige isolée par de la cire d'Espagne sort de ce bocal. J'adaptais à la partie saillante extérieure de cette tige un fil métallique enveloppé de soie. Ce fil avait une longueur de 10 à 18 pieds environ; il était soutenu par une verge de bois composée de quatre parties d'une canne creuse, qui se plaçaient bout à bout et qui acquéraient ainsi la longueur nécessaire. Un morceau d'amadou allumé était placé au bout de la canne, à l'extrémité du fil métallique, pour établir le

courant et le favoriser, et un mouvement de haut en bas et de bas en haut était imprimé lentement à la canne et au fil jusqu'à ce qu'un effet fût produit sur la feuille d'or suspendue dans la colonne de verre ou que son immobilité constante eût prouvé qu'il n'y avait pas d'électricité appréciable dans l'atmosphère.

C'était toujours en plein air que nous opérions, et ordinairement, en Égypte, sur le pont d'un bateau sur lequel nous naviguions et que nous habitions.

Mesures de hauteur.

Ville de Broussa.	160 mètr. au dessus de la mer.
Mont Olympe de Bithynie.	2247
Mont Sanin du Liban.	2525
La montagne de l'Ascension qui domine le Jardin des Oliviers (Jérus.)	747 (1).

Climat de la Palestine.

M. Arago a publié dans l'*Annuaire* de 1834 un mémoire destiné à établir que, depuis le temps de Moïse, la température de la Palestine n'a pas changé sensiblement. M. le duc de Raguse nie l'exactitude des faits sur lesquels la démonstration se fonde. « Il n'y a plus de « palmiers, dit-il, dans la partie de la Palestine que l'ar-

(1) Ces hauteurs ont été déduites du degré de l'ébullition de l'eau déterminé au sommet de chaque montagne. Il n'est pas question dans le mémoire d'observations correspondantes faites au bord de la mer. Il semble donc que dans le calcul on ait dû prendre pour la station inférieure non le résultat d'une expérience directe, mais un état moyen. S'il en est ainsi, les déterminations données dans le texte pourraient être affectées d'erreurs assez fortes.

« ticle indique. » Plus bas, cependant, je trouve « qu'à *Jéricho* il y en a quelques uns d'épars. » A Jérusalem M. le maréchal en a vu trois « *à peu près* stériles. » A *Rama*, cité dans l'article en question, « il en existe quelques uns *qui donnent des fruits*; » mais là où il en existe quelques uns il pourrait y en avoir beaucoup. Un seul palmier donnant des fruits mûrs, serait suffisant dans la discussion d'une question de température.

La limite assignée, dans l'*article de l'Annuaire*, à la culture de la vigne est également contestée. Nous transcrirons ici textuellement cette partie du mémoire, afin que les botanistes puissent décider eux-mêmes si les faits rapportés par le duc de Raguse sont de nature à modifier leurs anciennes opinions.

L'article fixe entre les 21° et 22° centigrades, le maximum de température que la vigne comporte pour être productive, et pour justifier cette assertion il dit qu'au Caire, où la température moyenne est de 22°, on ne cultive pas la vigne en grand, et qu'il n'y a que des ceps isolés. Le fait est vrai pour le passé, mais cela tient à toute autre cause. On a fait, depuis peu, des plantations de vignes très considérables, qui promettent de donner de très bons résultats; mais un fait décisif c'est que de tout temps il y a eu et qu'il y a encore des vignes dans le Fayoum, qui est une des provinces les plus chaudes de l'Égypte à cause des collines de sable qui l'environnent de toute part. Ces vignes sont situées aux villages de [illegible], d'Adjamira et de Tumban; elles sont cultivées par des Cophtes, et donnent des vins agréables. Celui que j'ai bu présente un phénomène singulier dans un climat semblable : il n'est point capiteux, et se trouve

potable dès la seconde année. Pococke, qui voyageait en 1737, parle de la culture de la vigne faite par les Cophtes dans le Fayoum; bien plus, dans la partie supérieure de la Haute-Égypte, à Esné, à 12 lieues au sud de Thèbes, il y a une vigne de l'étendue de plusieurs feddans. Elle avait sans doute pour objet primitif de donner seulement des raisins à manger; mais Jussuff Kiacheff, ancien soldat de l'armée d'Égypte, prisonnier des Mameloucks à l'époque de l'évacuation, resté en Orient, m'a dit avoir amodié cette vigne, avoir fait de très bon vin avec le raisin qu'elle produit; et en avoir obtenu une quantité égale à celle qu'on retire en Europe. On peut donc conclure de ces faits que si en Égypte, jusqu'à il y a peu d'années, la vigne n'a pas été cultivée en grand, c'est que les habitans ne boivent point de vin, et qu'il n'y a aucune induction à en tirer que la vigne ait un maximum de température au-dessus duquel elle ne peut fournir au moyen de faire du vin. »

Changement de climat en Egypte.

Nous donnons textuellement l'article du mémoire relatif au changement de climat de la Basse-Égypte.

Tout le monde sait qu'il ne pleuvait *jamais* au Caire autrefois (1); très rarement, et pendant des espaces très courts, à Alexandrie : tous les individus encore vivans aujourd'hui, qui appartenaient à l'armée d'Orient, peuvent l'affirmer, et moi-même, qui suis du nombre, je déclare qu'ayant commandé depuis le mois de novembre

(1) Cette opinion, quoiqu'elle ait été fort répandue parmi les

usqu'à la fin d'août 1799, dans cette ville, je n'ai
voir qu'une seule fois pendant une demi-heure.
résent, il pleut chaque année pendant trente à
te jours, et quelquefois, en hiver, la pluie ne

---

de l'expédition d'Égypte, est contraire aux faits. Ainsi je
ans Niebuhr qu'en 1761 il y eut au Caire

ie très forte dans la nuit du 13 au 14 novembre;

décembre 1761,

une petite pluie à midi . . . . le 7
te pluie . . . . le 21
e de 2 h. le matin; une pluie de 6 h. consécutives le soir le 22
forte pluie . . . . le 27
ie abondante dans la soirée . . . . le 28
ie extrêmement forte de 10 minutes de durée. . . . . . le 31

janvier 1762,

depuis le grand matin jusqu'à 10 heures . . . . le 1
eut une grosse pluie . . . . le 7
une petite pluie . . . . le 8

en février,

. . . . le 1
. . . . le 6

bservations de M. Coutelle me donnent également pour le

2 jours de pluie en janvier,
4 jours en avril,
1 jour en mai.

sans doute loin de ces résultats à ceux que M. le duc de Ra-
porte d'après des *on dit;* mais de même que jadis on se
t beaucoup en affirmant qu'au Caire il ne pleuvait jamais, ne
pas possible qu'aujourd'hui on exagérât en sens inverse. Es-
ue la publication prochaine de quelque registre météorolo-
nservé dans une des chancelleries des consulats d'Alexandrie
aire fera disparaître ces incertitudes.

cesse pas pendant cinq et six jours, dès la mi-octobr
J'ai été témoin, l'année dernière, d'une pluie qui a du
trois heures. Au Caire, au lieu de quelques gouttes
pluie, qui étaient une chose très rare, il y a annuell
ment des pluies de quinze à vingt jours en hiver. C
suppose que cette modification dans le climat est le r
sultat des plantations immenses qui ont été faites p
ordre du pacha; on porte à vingt millions de pieds d'a
bres celles qui ont été exécutées au dessous du Caire.

Ce qui autoriserait à croire à cette cause, c'est l'eff
inverse obtenu d'une manière incontestable, quoiq
déjà fort anciennement, dans la Haute-Égypte, par
destruction des arbres.

On sait que dans cette partie de l'Égypte il ne ple
jamais : eh bien, il en était autrement autrefois. J'ai v
à Thèbes un vieillard nommé Mansour, père du Cheic
el-Belet de Gourna; c'est un homme qui, malgré so
grand âge (il a 122 ans), jouit de toutes ses facultés in
tellectuelles; sa mémoire est excellente, et son espr
est présent et plein de vivacité. Il m'a dit que dans
jeunesse, sous le règne du sultan Mustapha, il y a
ans, il pleuvait assez souvent dans la Haute-Égypte;
qu'alors les montagnes libyques et arabiques qui form
la vallée du Nil, avaient de l'herbe et des arbres q
ombrageaient ces pâturages; que les Arabes y amenaie
leurs troupeaux; mais que les arbres avaient été détruit
que les pluies avaient cessé, que les pâturages s'étaie
desséchés. Ces arbres étaient de deux espèces; mais quo
que je les aie cherchés d'après son indication, je n'ai p
les retrouver aujourd'hui en Égypte. Une des deux ava
des feuilles qui ressemblaient à celles des citronnier

et donnait des pommes douces ; l'autre avait des feuilles superposées.

A Kene, plusieurs Turcs âgés, et entre autres Saïd-Hussein, qui remplit les fonctions d'agent consulaire d'Angleterre, m'ont dit tenir les mêmes faits de leurs pères. Enfin je citerai encore Pococke, qui raconte que se trouvant dans la Haute-Égypte, il fut forcé de suspendre momentanément son voyage à cause des pluies qu'il éprouva. Il me paraît donc incontestable qu'il pleuvait autrefois dans la Haute-Égypte. Ces pluies favorisaient la végétation sur les montagnes, et celle-ci servait à contenir les sables du désert, mettait obstacle à leur invasion, qui, si elle avait été toujours, et de temps immémorial, ce qu'elle est aujourd'hui, aurait infailliblement rétréci encore la très étroite vallée du Nil et élevé son sol de manière à la mettre au dessus de toutes les inondations du fleuve.

Le désert que j'ai traversé pour me rendre sur la mer Rouge, renferme quelques places rares où une végétation misérable se fait remarquer. On y trouve de loin en loin quelques arbres à épine dont le bois est de bonne qualité, et dont les jeunes branches et les feuilles sont mangées avec avidité par les chameaux ; cet arbre est de la famille des acacias. Dans les années pluvieuses il y a des bassins et des vallées qui peuvent être cultivées, et alors les Arabes-Bédouins viennent y camper, ensemencer et récolter ; mais ces pluies arrivent d'une manière très irrégulière, elles deviennent toujours plus rares, les pâturages par conséquent toujours plus arides, et cependant ces pâturages passaient pour excellens il y a quatre-vingts ans, époque à laquelle la tribu des Abadis,

qui les occupe à présent, a quitté l'Yemen pour veni
s'y établir, séduite par un état de choses qui n'existe plu
aujourd'hui. Les arbres qui s'y trouvaient alors ont pres
que entièrement disparu. Quoique la tribu des Abadis
forte de 3000 âmes environ et de 10000 chameaux
possède à elle seule un pays d'environ 4000 lieues carrées
elle ne pourrait pas subsister, si le pacha ne lui avai
pas donné un supplément de pâturage dans la vallée d
Nil, où elle demeure presque toujours. La conservatio
des arbres et des bois, et à leur défaut le soin des plan-
tations, agissent donc sur le climat d'une manière plu
prompte, plus directe et plus puissante qu'on ne le croi
ordinairement, et sont une des bases de l'agriculture.

Observations sur un Composé de Bichlorure de Mercure et d'Iode;

PAR M. LASSAIGNE.

Aucune observation n'a encore indiqué l'union d
l'iode avec certains chlorures métalliques; celle que no
signalons aujourd'hui tend à prouver que ce métalloïd
est susceptible de se combiner, dans une faible proportio
il est vrai, avec le bichlorure de mercure, et de form
avec ce composé du deuxième ordre une combinaiso
jusqu'alors inaperçue des chimistes.

Dans l'examen que nous fîmes, il y a plusieurs année
des propriétés de l'iodure d'amidine, nous constatâm

à différentes reprises que la solution bleue de cet iodure était décolorée par la solution de sublimé corrosif, et qu'il ne se produisait aucune précipitation pendant cette réaction. Ce fait, sur lequel nous ne nous arrêtâmes pas à cette époque, s'étant représenté dans de nouveaux essais que nous fîmes dernièrement, nous cherchâmes une explication de ce phénomène, qui nous paraissait d'autant plus surprenant qu'il était impossible d'admettre une décomposition du sublimé par l'iode. C'est en faisant des expériences pour arriver à cette explication que nous avons reconnu que l'iode pouvait, sous certaines conditions, s'unir au sublimé et produire avec lui une combinaison incolore soluble et cristallisable, que nous distinguerons provisoirement sous le nom de *bichlorure de mercure iodurė*.

Cette combinaison nouvelle ne peut se produire sous l'influence du calorique; car en chauffant modérément dans un vase sublimatoire un mélange de sublimé et d'iode, dans les proportions où ces deux corps peuvent s'unir, on les voit se séparer suivant l'ordre de leur plus grande volatilité, et sans qu'ils aient contracté aucune union.

La seule circonstance dans laquelle nous ayons observé une réaction, c'est en mêlant ensemble des solutions d'iode et de sublimé; en effet, lorsqu'on verse avec précaution dans une solution aqueuse ou alcoolique d'iode une solution de sublimé, la couleur jaune foncé de la première solution s'affaiblit, disparaît peu à peu et se trouve bientôt détruite; à ce point, tout l'iode qui était libre se trouve engagé dans une combinaison avec le sublimé, et ce qui est remarquable, c'est qu'il est alors

impossible de le reconnaître avec l'amidine, ni par l'em-
ploi du chlore, ni par celui de l'acide sulfureux, comm
cela a lieu avec les composés oxigénés ou hydrogénés (
l'iode. Ce fait explique de suite la décoloration de la s
lution bleue d'iodure d'amidine; car dès que le sublim
corrosif est en contact avec cet iodure, il s'empare (
l'iode pour s'y unir, et l'amidine rendue libre reste e
solution mêlée à la nouvelle combinaison.

Le moyen d'obtenir cette combinaison pour l'étudi
est donc simple, puisqu'il consiste, comme nous l'avon
pratiqué, à prendre une solution récente et concentr
d'iode, à y verser une solution concentrée de sublim
jusqu'à ce que la liqueur soit presque entièrement déc
lorée et à évaporer le produit à une douce chaleur. I
composé qui en provient cristallise par le refroidissemen
en petites aiguilles blanches, soyeuses, qui se disposen
obliquement de chaque côté d'un axe commun, comm
le présente la disposition des barbes d'une plume. Si l
solution d'iode a été employée en excès, le composé qu'o
obtient est rose ou un peu rouge, par une petite quantit
de bi-iodure de mercure qui s'est formée par l'acide hy
driodique résultant de l'action de l'eau sur une portio
d'iode libre; mais il est facile de l'en débarrasser en re
dissolvant le produit dans l'eau froide, filtrant la solutio
et la concentrant de nouveau.

Propriétés du bichlorure de mercure ioduré.

Ce composé est incolore et inodore; il a une saveu
très styptique, qui ne diffère en rien de celle du sublim
corrosif; le calorique et la lumière ne lui font éprouve

aucune altération ; sous l'influence du premier agent, il se vaporise en entier. L'eau le dissout avec assez de facilité, mais en plus grande quantité à chaud qu'à froid ; l'alcool et l'éther sulfurique le dissolvent aussi.

La solution aqueuse du *bichlorure de mercure ioduré* se comporte avec les réactifs, à quelques exceptions près, comme la solution de sublimé corrosif ; les différences notables qu'elle présente sont les suivantes : 1° l'ammoniaque liquide produit dans la solution de ce nouveau composé un précipité blanc-jaunâtre qui passe au jaune chamois au bout de quelque temps ; 2° le précipité formé par un excès de nitrate d'argent, dans une portion de cette solution, n'est pas entièrement redissous par l'ammoniaque, et il reste de l'iodure d'argent qui s'est formé dans cette réaction ; 3° si, après avoir décomposé une portion de ce bichlorure de mercure ioduré par un excès de solution de potasse caustique, l'on filtre pour séparer le bioxide de mercure hydraté qui s'est produit, on peut alors démontrer, dans la liqueur filtrée, la présence de l'iode en y versant tour-à-tour de la solution d'amidine et de la solution de chlore en petite quantité.

Analyse quantitative. — La détermination du rapport des élémens de ce composé a été obtenue par deux procédés : 1° en estimant directement la quantité de solution titrée de bichlorure de mercure nécessaire pour décolorer une solution alcoolique d'iode étendue d'eau ; 2° en décomposant un poids connu de ce chlorure ioduré par la potasse caustique, et calculant l'iode par le poids d'iodure d'argent formé en précipitant l'iodure de potassium obtenu par une solution de nitrate d'argent, et lavant à l'ammoniaque le précipité.

« Les deux expériences que nous avons faites nous portent à regarder ce nouveau chlorure ioduré comme composé de :

Bichlorure de mercure...	97,88 ou	20 at.
Iode...................	2,12	1
	100,00	

« La composition théorique se rapprocherait beaucoup de celle déduite de l'expérience, et la formule de ce composé serait exprimée par (20 *Hg Cl*, *I*).

Dans un travail publié en 1826 dans les *Annales de chimie et de physique*, tome 36, page 366, Polydore Boullay avait signalé l'union du bichlorure de mercure avec le bi-iodure du même métal ; mais les combinaisons qu'il a décrites, peu stables d'ailleurs, n'ont aucun rapport avec le composé qui fait l'objet de ce travail. Nous avons reconnu comme lui que le biiodure de mercure pouvait se dissoudre, soit à froid, soit à chaud, dans une solution de sublimé et produire des combinaisons peu stables, variables par leur couleur et les proportions dans lesquelles ils étaient unis. Une seule de ces combinaisons a de l'analogie avec celle que nous avons remarquée, et paraît être isomorphe avec elle, c'est celle que l'on obtient en faisant macérer à la température ordinaire, dans une solution saturée de sublimé, du biiodure de mercure ; une portion de ce dernier composé se dissout et forme une combinaison soluble, incolore, cristallisable et indécomposable par l'eau, tout-à-fait semblable par sa forme cristalline au bichlorure de mercure ioduré que nous avons étudié. Ce composé, résultant, dans cette circon-

stance, de l'union du bichlorure de mercure avec le biiodure de mercure, et que nous distinguerons du précédent par le nom de *bichloroiodure de mercure* pour rappeler sa formation et sa composition, soumis à l'analyse, présente une quantité d'iodure de mercure équivalente à celle de l'iode contenue dans le premier. Nous avons constaté que 100 parties de ce chloroiodure de mercure étaient formées de :

Bichlorure de mercure...	96,070	ou 40 at.
Biiodure de mercure.....	3,930	1
	100,000	

Les 3,93 pour 100 de biiodure de mercure contenues dans ce composé renferment exactement 2,181 pour 100 d'iode, c'est-à-dire, à très peu près la même proportion que dans le *bichlorure de mercure ioduré*.

Si, comme nous l'avons démontré plus haut, le bichlorure de mercure ioduré présente pour sa composition atomique 20 atomes de bichlorure de mercure et 1 atome d'iode, l'analyse du bichloroiodure de mercure démontre qu'il est composé de 40 atomes de bichlorure et 1 atome de biiodure; mais l'atome de biiodure renfermant 2 atomes d'iode, l'on voit que le rapport du bichlorure à ce métalloïde dans ce dernier composé est :: 40 : 2 ou :: 20 : 1, ainsi que cela a lieu pour le premier composé formé directement par le bichlorure et l'iode.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	754,41	+20,8		755,01	+24,6		755,25	+24,7		756,15	+18,3		+26,0	+12,0	Serein.	S. O.
2	753,68	+14,7		753,33	+19,0		753,05	+21,2		756,59	+13,6		+21,3	+14,0	Nuageux.	O. S. O.
3	756,73	+15,8		754,55	+18,5		752,25	+20,0		747,46	+20,1		+21,0	+ 9,2	Légers nuages.	E.
4	746,43	+21,0		746,50	+23,2		745,12	+24,0		745,98	+17,6		+24,7	+17,6	Nuageux.	S. O. fort.
5	748,62	+16,1		750,05	+16,6		750,21	+17,1		750,44	+11,8		+18,4	+14,1	Quelques éclaircies.	O S. O. fort.
6	748,01	+15,0		747,72	+17,4		747,25	+17,8		748,45	+12,2		+18,9	+10,9	Très-nuageux.	S O. violent.
7	749,60	+13,8		749,47	+16,3		749,43	+16,7		751,13	+12,6		+17,8	+ 9,9	Couvert.	S. O.
8	752,00	+14,7		752,02	+13,1		750,99	+16,3		751,68	+10,6		+16,8	+ 8,2	Couvert, pluie.	O. N. O.
9	750,56	+12,8		751,33	+14,7		751,63	+16,3		755,08	+12,8		+16,5	+ 8,3	Couvert.	S.
10	756,24	+14,1		755,49	+13,9		754,11	+13,3		755,06	+ 9,2		+15,1	+ 8,0	Couvert, pluie.	O. S. O.
11	757,55	+11,4		757,60	+11,4		757,02	+14,3		759,28	+10,3		+14,3	+ 6,3	Très-nuageux.	N. N. O.
12	752,62	+11,6		752,23	+12,2		752,70	+10,8		755,09	+10,4		+13,2	+ 9,0	Couvert.	O. N. O.
13	754,39	+12,3		754,17	+13,2		753,80	+14,0		754,27	+11,0		+14,9	+ 8,7	Couvert.	N. N. O. fort.
14	756,05	+11,7		755,45	+ 9,8		755,83	+13,0		756,93	+10,4		+13,0	+ 6,9	Couvert.	E. S. E.
15	757,33	+10,9		757,06	+12,5		755,58	+13,9		756,51	+11,2		+14,3	+ 8,9	Couvert	N. N. E.
16	756,84	+ 9,8		756,75	+11,1		756,41	+12,4		756,74	+ 9,4		+12,3	+ 8,8	Couvert.	N.
17	756,27	+12,4		756,39	+14,3		755,88	+15,7		755,71	+11,6		+16,0	+ 8,8	Très-nuageux.	N. E.
18	754,40	+12,5		755,74	+15,3		753,31	+17,0		753,89	+13,0		+17,0	+ 6,9	Nuageux.	N. O.
19	754,07	+13,1		754,26	+13,0		754,35	+12,2		755,28	+10,2		+13,2	+10,7	Couvert, pluie.	N. O.
20	756,67	+10,7		756,59	+14,2		755,87	+10,6		757,17	+11,0		+13,6	+ 8,8	Quelques éclaircies.	O. N. O.
21	760,37	+11,2		760,73	+13,0		760,64	+13,7		762,16	+10,7		+14,1	+ 8,4	Nuageux.	O. N. O.
22	764,76	+10,3		764,71	+12,8		763,97	+14,3		764,20	+11,8		+14,7	+ 5,4	Beau ciel.	N N. O.
23	762,82	+14,2		762,28	+13,6		760,60	+14,4		760,81	+16,4		+16,4	+10,0	Couvert, pluie.	O. S. O.
24	761,96	+18,5		762,27	+19,8		761,88	+20,8		762,83	+15,8		+21,6	+14,2	Couvert.	O.
25	763,65	+17,2		763,81	+18,0		763,25	+19,2		763,45	+16,2		+19,3	+14,2	Couvert.	O.
26	761,88	+17,1		760,66	+20,9		758,98	+22,2		757,15	+17,2		+22,2	+14,5	Beau ciel.	S. E.
27	755,44	+17,6		755,42	+20,8		754,48	+23,1		753,47	+17,6		+23,6	+12,0	Beau ciel.	S.
28	751,99	+17,0		751,37	+18,8		750,81	+17,3		750,62	+13,1		+19,6	+15,0	Nuageux.	S. O.
29	744,65	+13,9		744,62	+18,2		744,37	+17,8		744,62	+14,9		+15,5	+11,2	Nuageux.	S. S. O.
30	744,76	+12,7		746,18	+14,5		747,90	+12,4		750,61	+ 8,9		+15,2	+12,0	Nuageux.	O. S. O.
1	751,65	+15,9		751,55	+17,7		750,92	+18,8		751,80	+13,9		+19,6	+12,0	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	755,62	+11,6		755,42	+12,7		755,17	+13,4		756,09	+11,8		+14,4	+ 8,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 6,424
3	757,25	+15,0		757,20	+17,0		756,67	+17,5		756,99	+14,5		+18,5	+11,7	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 5,362
	754,83	+14,2		754,72	+15,8		754,25	+16,6		754,96	+13,3		+17,5	+10,7	Moyenne du mois + 14,1.	

Notices diverses;

PAR MM. J. LIEBIG ET PELOUZE (1);

n nouvel éther qui procure aux vins leur odeur particulière.

ut le monde sait qu'un mélange d'alcool et d'eau les mêmes proportions que celles que présente le n'a, pour ainsi dire, aucune odeur, tandis que l'on distinguer avec la plus grande facilité s'il y a du vin une bouteille vide qui en renferme à peine encore ques gouttes. Cette odeur caractéristique que tous ins présentent à un degré plus ou moins marqué est luite par une substance particulière qui présente tous aractères des huiles essentielles. Ce que l'on appelle munément la fleur, l'arôme, ou plus particulière-t le *bouquet du vin* est produit par une substance ne possède pas d'odeur, et par conséquent elle ne pas être confondue avec la matière qui est le sujet ette notice. On sait que cette substance n'est pas vo-le; elle paraît différente dans les diverses espèces de , et dans la plupart elle manque complétement.

orsqu'on soumet à la distillation de grandes quanti-de vin, on obtient à la fin de l'opération une petite

---

) Toutes les expériences qui font le sujet de ce travail ont été à Giessen, pendant un séjour que j'ai fait dans cette ville au-de mon honorable ami, M. Liebig. J. Pelouze.

quantité d'une substance huileuse. On obtient également cette substance dans la distillation de la lie de vin, et particulièrement de celle qui se dépose au fond des tonneaux, après que la fermentation a commencé.

La distillation de cette lie de vin, ou de ce vin mélangé de ferment, donne encore un certain profit : on en retire une certaine quantité d'alcool et de l'huile dont il est question ici. Comme cette levure de vin forme une pâte assez épaisse, on la mélange avec la moitié de son volume d'eau, puis on la distille à feu nu, en prenant les précautions nécessaires pour que la matière ne se carbonise pas. Le produit de la distillation marque 15° à l'aréomètre de Cartier; on le distille une seconde fois ce qui le porte à 22°. A la fin de cette seconde distillation, lorsque l'eau-de-vie ne marque plus que 15°, on voit arriver l'huile. Sur 10,000 kil. du produit distillé on obtient environ 1 kil. d'huile, et l'on peut admettre que cette substance forme environ la $\frac{1}{40000}$ partie du vin. C'est à M. Deleschamps que nous devons les renseignemens qui précèdent sur l'extraction de l'huile éthérée du vin; et c'est lui qui a mis à notre disposition une quantité assez considérable de cette substance précieuse pour en faire une étude complète.

L'huile brute a une saveur forte, le plus souvent elle est incolore, quelquefois cependant elle est légèrement colorée en vert, ce qui tient à la présence d'une petite quantité d'oxide de cuivre, comme il est facile de s'en assurer par les réactifs; l'addition d'une petite quantité d'acide hydrosulfurique fait disparaître cette couleur. Par la distillation, on obtient l'huile tout-à-fait incolore. Nous n'indiquerons les moyens de purifier cette sub

stance qu'après avoir parlé de sa composition et de ses principales propriétés, dont la connaissance est nécessaire pour comprendre les procédés que nous avons suivis.

L'huile éthérée des vins renferme une quantité considérable d'oxigène ; sa constitution est néanmoins bien différente de celle des huiles essentielles oxigénées connues jusqu'à présent. Elle consiste en une combinaison d'un nouvel acide particulier, présentant de l'analogie avec les acides gras, avec de l'éther. D'après cela elle rentre tout-à-fait dans la classe des éthers composés. C'est le premier exemple d'un éther, qui, insoluble dans l'eau, se produise pendant la fermentation vineuse sans la coopération du chimiste. La grande ressemblance que cette substance présente avec les huiles essentielles doit porter à étudier ces dernières substances sous le même point de vue, et il est probable que nous parviendrons à jeter quelque lumière sur cette classe de combinaisons organiques. Nous avons appelé le nouvel *acide œnanthique*, et par suite l'huile essentielle doit prendre le nom d'*Ether œnanthique*.

Ether œnanthique.

L'éther brut renferme en mélange des quantités variables d'acide libre ; comme il est plus volatil que l'acide, on peut, pour ainsi dire, l'obtenir isolé de cet acide par une simple distillation, en ne recueillant que le premier quart du produit. Pour l'obtenir tout-à-fait pur, il est préférable de l'agiter fréquemment avec une dissolution chaude de carbonate de soude, qui dissout l'acide

libre sans altérer l'éther. Le mélange est laiteux et n s'éclaircit même pas par un long repos ; mais si on l soumet pendant quelque temps à l'ébullition, alors l'é ther se sépare et forme à la surface du liquide aqueu une couche que l'on peut enlever facilement. En l'agi tant avec des fragmens de chlorure de calcium, on lu enlève ensuite facilement la petite quantité d'eau ou d'al cool qu'il peut encore retenir.

L'éther purifié de cette manière est très fluide, à peu près comme l'huile essentielle de moutarde ; il est san couleur, il a une odeur de vin extrêmement forte et qu est presque enivrante quand on la respire de près. Sa sa veur est très forte et désagréable. Il se dissout facilemen dans l'éther et dans l'alcool, même quand ce dernier es assez étendu ; l'eau n'en dissout pas sensiblement. S densité est 0,862; sa volatilité est très faible ; quan on le distille avec de l'eau, sur une livre d'eau qui pass à la distillation, il n'arrive au plus que 6 grammes d'é ther. Il bout entre 225 et 230° C., sous la pression d 0m,747.

Analysé par l'oxide de cuivre, il a donné les résulta suivans :

I. 0,360 gr. ont donné 0,932 d'acide carbonique e 0,384 d'eau.

II. 0,3137 gr. ont donné 0,8235 d'acide carboniqu et 0,335 d'eau.

III. 0,258 gr. ont donné 0,672 d'acide carbonique e 0,280 d'eau.

Ce qui donne sur 100 :

	I.	II.	III.
Carbone	71,815	72,50	72,02
Hydrogène ...	11,844	11,86	12,05
Oxigène......	16,341	15,64	15,93

Ce qui conduit à la composition théorique suivante :

18 at.	carbone......	1375,86	72,39
36	hydrogène....	224,63	11,82
3	oxigène......	300,00	15,79
1 at.	éther œnanthique..	1900,49	100,00

Comme vérification nous avons pris la densité de sa vapeur.

Poids du ballon plein d'air à 12°... 10,221 gr.
Poids du ballon plein de vapeur... 10,578

Température de la vapeur.. 292° C.
Hauteur barométrique..... 0m,747

De ces données on déduit pour le poids de 1,000 CC. de vapeur à 0°, et à la pression de 0m,760, 13,654 gr., et pour la densité de sa vapeur 10,508. Par le calcul on trouve :

18 vol.	carbone....	15,17022
36	hydrogène..	2,47680
3	oxigène....	3,30678

$$\text{Densité calculée} \ldots\ldots \frac{20{,}95380}{2} = 10{,}4769$$

L'accord est aussi parfait qu'on peut le désirer.

L'éther œnanthique est décomposé instantanément par

les alcalis caustiques, mais les carbonates alcalins ne lui font pas subir d'altération sensible. Il n'est pas non plus altéré par l'ammoniaque, soit gazeux, soit en dissolution, même sous l'influence d'une douce chaleur.

Quand on le fait bouillir avec de la potasse caustique, on le voit disparaître en très peu d'instans, et si l'on fait l'opération dans un appareil distillatoire, on obtient une quantité considérable d'alcool, et la liqueur renferme une combinaison très soluble dans l'eau de l'acide œnanthique avec la potasse. Si on décompose cette combinaison par l'acide sulfurique étendu, l'acide œnanthique se sépare immédiatement, et vient former une couche huileuse inodore à la surface du liquide.

Acide œnanthique.

L'acide œnanthique séparé de ses combinaisons alcalines au moyen de l'acide sulfurique, doit être lavé avec beaucoup de soin à l'eau chaude. On peut ensuite le sécher, soit en l'agitant avec du chlorure de calcium, soit en l'exposant dans le vide sur l'acide sulfurique concentré.

On obtient de cette manière l'acide œnanthique hydraté. A la température de 13,2 cet acide est d'un blanc parfait et présente une consistance butireuse, mais à une température supérieure il se fond et forme une huile incolore; sans saveur ni odeur, qui rougit le tournesol, se dissout facilement dans les alcalis caustiques et dans les carbonates alcalins. Cet acide, comme tous les acides gras, forme deux séries de sels, les uns acides, sans cependant manifester de réaction

sensible, les autres neutres, qui présentent une réaction alcaline très prononcée. Il se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool. Lorsqu'on neutralise une dissolution chaude de l'acide œnanthique avec la potasse jusqu'à ce que la liqueur ne manifeste ni réaction acide ni réaction alcaline, et qu'on laisse refroidir, la liqueur se prend en une masse pâteuse formée par des aiguilles extrêmement fines qui présentent un éclat soyeux après la dessication. C'est le sel acide de potasse.

Si l'on dissout à chaud de l'acide œnanthique dans du carbonate de soude, qu'on évapore la dissolution à sec, et qu'on reprenne par l'alcool, on dissout de l'œnanthate neutre de soude, et le carbonate de soude reste. La dissolution de l'œnanthate se prend en une masse gélatineuse à demi transparente par le refroidissement.

Si l'on mélange à froid de l'acide œnanthique avec une dissolution d'acétate de plomb, on voit se former immédiatement des flocons blancs d'un sel insoluble. L'acétate de cuivre produit une décomposition analogue. Ces sels sont des sels acides, qui sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans l'alcool; on peut les obtenir cristallisés en laissant refroidir une dissolution alcoolique saturée.

Il est cependant fort difficile d'obtenir par ce moyen des sels exempts d'acide libre adhérent. Si on les lave avec de l'alcool, alors ils se décomposent en sels plus acides et en sels basiques.

Nous nous sommes donnés beaucoup de peine pour déterminer la capacité de saturation de l'acide par l'analyse de quelques uns de ces sels, sans obtenir de résultat satisfaisant. Heureusement il ne peut rester de doute

sur son poids atomique, après les analyses que nous avons données de l'éther, la détermination de la densité de sa vapeur, enfin après l'analyse de l'acide à l'état d'hydrate et à l'état anhydre.

Le temps ne nous a pas permis d'étudier avec beaucoup de détails les sels que forme l'acide œnanthique. Ces sels, comme ceux formés par les acides gras, présentent toujours d'assez grandes difficultés. Cet objet doit être soumis encore à une étude particulière. Pour le moment, nous nous contenterons d'indiquer seulement quelques résultats que nous avons obtenus.

Une dissolution d'œnanthate neutre de soude fut précipitée successivement par de l'acétate de cuivre, de nitrate d'argent et de l'acétate de plomb, les précipités furent lavés avec soin et séchés dans le vide sur l'acide sulfurique.

0,2860 d'œnanthate de cuivre ont donné 0,0785 d'oxide.
0,405 » » » 0,101 »

De la première analyse on déduit ce nombre proportionnel 1438, de la seconde 1420; nous regardons ces deux nombres comme ceux qui s'approchent le plus du véritable nombre proportionnel.

0,368 de sel de plomb ont donné 0,143 de métal.
0,380 » » 0,150 »

La première analyse donne 2098, la seconde 2044.

0,251 du sel d'argent ont donné 0,089 de métal.
0,296 » » 0,106 »

De la première analyse on déduit le nombre 2342,... de la seconde le nombre 2301,...

Si l'on fait attention que ces différens œnanthates ont été obtenus au moyen du même œnanthate de soude et des dissolutions neutres des sels métalliques, on ne peut pas douter un instant que les sels de plomb et d'argent qui présentent des rapports bien différens entre la quantité d'acide et de base, non seulement entre eux, mais encore avec le sel de cuivre, sont des mélanges de sels neutres et de sels acides. Si le véritable poids atomique de l'acide est 1438, alors les sels de plomb et d'argent que nous avons analysés renferment 2 at. de base sur 3 at. d'acide.

Pour montrer jusqu'à quel point est facile la décomposition de ces sels, nous allons dire ici comment se comporte le sel de cuivre que l'on obtient en versant une dissolution chaude d'acétate de cuivre dans l'alcool avec une dissolution d'acide œnanthique dans le même liquide. Le précipité que l'on obtient ainsi s'agglomère dans l'eau chaude, et après le refroidissement on a une masse dure et qui se laisse broyer facilement. Si on traite cette matière par l'alcool bouillant, on la sépare en deux combinaisons, dont l'une est très soluble dans l'alcool et reste comme résidu, tandis que la seconde se dissout et se dépose ensuite par le refroidissement. Cette dernière combinaison a donné les résultats suivans :

I. 0,330 gr. de sel ont donné 0,062 d'oxide.

De la première on a obtenu :

II. 0,810 gr. de sel ont donné 0,230.

La première analyse donne pour le poids atomique le nombre 2140, qui s'accorde avec ceux qu'ont donné les sels de plomb et d'argent, et la seconde conduit au

nombre 1250, qui ne s'accorde avec aucun de ceux obtenus précédemment.

Analyse de l'acide œnanthique hydraté.

I. 0,420 gr. d'acide ont donné 1,057 d'acide carbonique et 0,439 d'eau.

II. 0,4275 gr. d'acide ont donné 1,080 d'acide carbonique.

III. 0,3535 gr. d'acide ont donné 0,875 d'acide carbonique et 0,368 d'eau.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Carbone	69,28	69,74	68,59
Hydrogène ..	11,54	»	11,56
Oxigène.....	19,18	»	19,85

Ces nombres conduisent aux résultats suivans :

14	at. carbone........	1070,12	69,22
28	hydrogène.....	174,71	11,39
3	oxigène........	300,00	19,39
1 at. acide œnanthique hydraté		1544,83	100,00

Acide œnanthique anhydre. — L'acide œnanthique hydraté soumis à la distillation abandonne son eau et se change en acide anhydre. Au commencement il passe un mélange d'acide hydraté et d'eau, mais ensuite on obtient l'acide anhydre. L'ébullition commence à 260° et monte à la fin jusqu'à 293 ou 295°, mais alors l'acide se colore un peu.

L'acide anhydre possède un point d'ébullition plus

élevé que l'acide hydraté. Son point de fusion est aussi plus élevé. L'acide œnanthique anhydre fondu ne se solidifie que vers 31° C.

L'acide anhydre a donné à l'analyse :

I. 0,2595 gr. d'acide ont donné 0,6975 d'acide carbonique et 0,286 d'eau.

II. 0,348 gr. ont donné 0,948 d'acide carbonique et 0,381 d'eau.

ce qui donne pour 100 parties :

	I.	II.
Carbone......	74,32	75,01
Hydrogène....	12,20	12,18
Oxigène......	13,58	13,81

correspondant à la formule :

14 at. carbone......	1070,12	74,71
26 hydrogène....	162,23	11,33
2 oxigène......	200,00	13,96
1 at. acide anhydre....	1432,35	100,00

Il est facile de voir que l'on obtient la composition de l'acide œnanthique anhydre quand on retranche un atome d'eau à l'acide hydraté, ou un atome d'éther $C^{18} H^{36} O^{3} - C^{4} H^{10} O$ à l'éther œnanthique. L'accord parfait qui existe dans toutes ces analyses ne permet pas d'élever de doutes sur la composition de l'acide. D'après la composition connue de l'acide œnanthique et la densité vapeur de l'éther œnanthique, on voit que 1 vol. d'éther renferme ½ vol. d'acide œnanthique,

½ d'éther,

Quant à ce qui regarde la présence de cet acide dans le vin, c'est à des recherches postérieures à nous montrer s'il existe dans les pepins du raisin ou en dissolution dans le suc probablement en combinaison avec un alcali. Il est possible et même probable que l'éther œnanthique ne se forme dans les vins que pendant la fermentation et le travail qui la suit. L'odeur beaucoup plus forte que présentent les vins vieux, et leur consistance un peu huileuse, peut provenir d'une plus grande quantité d'éther œnanthique qu'ils renfermeraient. L'acide œnanthique entre certainement dans tous les vins, et il serait à rechercher si l'éther œnanthique n'exerce pas une action particulière sur l'organisation, et n'augmente pas encore l'enivrement produit par l'alcool. La propriété que possèdent tous les vins de renfermer cet éther œnanthique distingue maintenant également très bien sous le rapport chimique ces liquides de toutes les autres liqueurs alcooliques produites par fermentation, et l'on peut espérer que par la suite on parviendra également à séparer d'autres principes qui produisent les différentes variétés de vins, et qui, jusqu'à présent, ont échappé aux recherches, probablement à cause de leur petite quantité.

Nous sommes parvenus à recomposer l'éther œnanthique avec l'acide œnanthique isolé. Si l'on chauffe 5 parties d'éthérosulfate de potasse avec une partie d'acide œnanthique hydraté, le mélange se fond; et si l'on chauffe jusqu'à 150°, on voit se former à la surface un liquide huileux, qui est un mélange d'éther œnanthique et d'acide encore libre. Si l'on sépare cette couche huileuse et si on la chauffe avec une dissolution de carbonate de soude, on

dissout l'acide libre et l'éther reste à l'état de pureté. Si on l'agite avec une dissolution d'acétate de plomb, il vient nager à la surface en présentant son odeur caractéristique et sans qu'il se forme de flocons d'œnanthate de plomb.

Acide mellitique.

La composition de cet acide remarquable ne paraît pas avoir besoin de nouvelles recherches après les travaux qui ont été publiés sur ce sujet, mais le point de vue sous lequel M. Dulong a présenté la composition de l'acide oxalique et des oxalates nous a engagés à faire quelques expériences sur les sels que forme l'acide mellitique; malheureusement il nous a été impossible de nous procurer une quantité suffisante de cette substance précieuse, et nous sommes obligés de nous contenter des observations incomplètes que nous avons été conduits à faire, ainsi que des conclusions auxquelles nous avons été amenés. La composition de l'acide mellitique dans le sel d'argent séché est représentée par la formule $C^4 O^3$, mais nous croyons qu'on ne peut pas admettre que c'est celle de l'acide mellitique lui-même; nous considérons au contraire cet acide comme un hydracide formé par la combinaison d'un radical $C^4 O^4$, avec 2 at. d'hydrogène. D'après cette manière de voir, l'eau ne serait pas contenue comme telle dans l'acide mellitique hydraté, mais son oxigène entrerait comme élément constituant du radical. Nous ne nous dissimulons pas la difficulté qu'il y a à appuyer cette manière de voir par des preuves irrésistibles; cette difficulté consiste en grande partie en ce que

l'on est habitué à étendre les propriétés des hydracides à radical simple aux composés analogues renfermant des radicaux composés ; mais d'après la nature même de la chose, il doit au contraire exister des différences extrêmement notables entre ces deux genres de composés, principalement si le radical renferme de l'oxigène. On ne peut pas hésiter à admettre l'existence de combinaisons de métaux avec des oxides de carbone, le métal s'y trouvant à l'état métallique et non à l'état d'oxide. Il suffit en effet pour cela de se rappeler la substance très remarquable que l'on obtient en faisant agir le gaz oxide de carbone sur le potassium. Ce composé se change au contact de l'eau en croconate et en oxalate de potasse, l'eau fournissant dans cette circonstance l'oxigène, qui change le métal en alcali.

Toutes les analyses connues jusqu'ici des mellitates se prononcent contre la composition $C^4 O^3$, que l'on admet généralement pour cet acide. D'après la formule $C^4 O^3$, le poids atomique de l'acide est 605,748 — et 100 p. de mellitate de plomb sec devraient d'après cela renfermer 69,7 d'oxide de plomb. M. Wohler n'en a trouvé que 67,05, et le poids atomique calculé d'après cela serait à peu près 718,227.

Le mellitate d'argent donne des résultats encore plus dignes de remarque. Ce sel est d'un blanc de neige et ne noircit pas à la lumière comme les autres sels insolubles d'argent. Si on le laisse pendant 24 heures exposé dans le vide sec et qu'ensuite on détermine l'argent contenu, on trouve que sur 100 parties il renferme 66,92 d'oxide d'argent, d'où l'on déduit le nombre proportionnel 718,... très près de celui que donne le mellitate de

plomb. Ce nombre est plus grand de 112,... c'est-à-dire, du poids d'un atome d'eau, que le nombre 605,748 que donne la formule $C^4 O^3$.

A 100° le sel d'argent desséché dans le vide ne perd rien de son poids ; à une température plus élevée, on remarque qu'il abandonne de l'eau, et ce dégagement d'humidité ne cesse qu'après que le sel a été maintenu pendant long-temps dans le vide et à une température de 180°; mais à cette température il s'altère et il noircit. Il ne renferme plus alors d'eau ; si on le chauffe davantage, il produit une légère détonation, et il reste une masse légère et volumineuse de charbon et d'argent probablement en combinaison; si la décomposition a été faite dans un tube, on ne remarque aucune trace d'humidité. On peut retirer de l'acide mellitique de mellitate d'argent séché à une haute température en décomposant ce sel par l'acide hydrochlorique ou par l'hydrogène sulfuré.

Le sel d'argent séché dans le vide renferme $C^4 O^4 H^2 + Ag O$, celui desséché à une haute température renferme $C^4 O^4 Ag$. La question que nous nous proposons de résoudre est celle-ci : L'eau que le sel abandonne à une haute température était-elle contenue comme telle, ou ne provient-elle pas plutôt de la réduction de l'oxide d'argent, l'oxigène de cet oxide se combinant avec l'hydrogène de l'acide $C^4 O^4 H^2$? C'est cette dernière opinion qui nous paraît la plus probable. 1,7155 de mellitate d'argent séché dans le vide nous ont donné à une haute température 0,080 d'eau. En brûlant ce sel avec l'oxide de cuivre nous avons encore obtenu 0,026 d'eau, en tout 0,106, ce qui fait un peu plus qu'un atome. Cela tient probablement à ce que pendant la pesée le

sel desséché a attiré un peu d'eau hygrométrique.

L'observation a montré que tous les sels d'argent abandonnent leur eau de cristallisation à 100°. Le mellitate d'argent ferait seul exception si l'on admettait que l'eau que ce sel n'abandonne qu'à 180° est contenue à l'état d'eau.

Le mellitate de cuivre en jolis cristaux bien nets, tels que ceux que l'on obtient en versant une dissolution saturée d'acétate de cuivre dans l'acide mellitique, et laissant reposer pendant quelques jours le dépôt abondant qui le forme, après avoir été séché à 100°, n'abandonne plus d'eau à une température supérieure; ce n'est que vers le point où le sel commence à noircir et à se décomposer que l'on voit apparaître une grande quantité d'eau. Le mellitate de potasse et de chaux se compose absolument de la même manière.

Il nous semble évident, d'après cela, que l'acide mellitique dans ces sels desséchés à 100° présente la composition $C^4 O^4 H^2$. Considéré comme un oxacide, l'acide mellitique se combinerait simplement avec les bases, et le mellitate d'argent séché à 180°, sortirait de la classe des sels ordinaires; envisagé comme un hydracide, il se combinerait directement avec les oxides métalliques sans les réduire, de la même manière que les bases organiques se comportent avec les hydracides inorganiques, seulement le sel d'argent présenterait à la température de 180° une réduction de l'oxide aux dépens de l'hydrogène de l'acide, et il se formerait alors une combinaison du radical de l'hydrogène avec le métal réduit (1).

(1) La différence entre l'acide mellitique considéré comme hydra-

Nous avons essayé de produire une combinaison d'iode avec le radical de l'acide mellitique, en chauffant de l'iode avec le sel d'argent préalablement exposé à la température de 180°. On obtient en effet dans cette circonstance, outre l'iodure d'argent, une substance blanche, cristalline, soluble dans l'eau, possédant un goût acide et astringent, rougissant fortement le papier de tournesol. Mais nous n'avons obtenu qu'une trop petite quantité de cette substance pour pouvoir l'examiner.

On sait que le mellitate d'ammoniaque affecte deux formes cristallines différentes; les deux espèces de cristaux restent brillans et transparens dans les eaux mères; mais l'une des deux devient bientôt, lorsqu'on l'a retirée

---

cide et les hydracides ordinaires n'est pas plus grande que celle qui existe entre l'ammoniaque et les alcalis végétaux. Il est admis que des oxides métalliques mis en présence des hydracides se décomposent mutuellement, et pour produire avec l'ammoniaque et un oxacide une combinaison dans laquelle l'acide peut être remplacé par d'autres acides et la base par d'autres bases, il faut satisfaire à une certaine condition sans laquelle le sel ammoniacal cherché ne se produit pas. Cette condition est la présence de 1 at. d'eau. On ne remarque rien de semblable pour les bases végétales, quelque analogie qu'elles présentent d'ailleurs avec l'ammoniaque. Ainsi on peut obtenir directement des sulfates anhydres de morphine et de strychnine, et nous nous sommes assurés par une expérience directe que de la quinine bien sèche absorbait le gaz acide sulfureux avec dégagement de chaleur, et produisait le sel ordinaire anhydre. Ainsi la belle théorie que M. Berzélius a donnée pour les combinaisons de l'ammoniaque ne peut pas être étendue aux bases organiques. C'est d'une manière tout-à-fait semblable qu'il faut envisager l'acide mellitique comme hydracide. Dans la plupart des cas les sels de cet acide sont analogues à ceux que forment les oxacides; mais dans certaines circonstances il y a une décomposition, et celle-ci enlève à l'acide son hydrogène.

de la dissolution, subitement laiteuse et opaque, bientôt même les cristaux se résolvent en poussière. Les cristaux de la seconde espèce conservent, au contraire pendant très long-temps leurs propriétés. Cette dernière espèce correspond à la formule $C^4 O^4 N^2 H^8$, tandis que la première contient encore en outre une quantité considérable d'eau, mais qu'il est fort difficile de déterminer à cause de la prompte décomposition du sel. Nous considérons le sel permanent comme la combinaison anhydre de l'hydracide, et l'autre sel comme un sel ammoniacal, avec de l'eau de cristallisation, dans lequel l'acide se comporte comme oxacide.

L'analyse du sel d'argent desséché à 180° a suffisamment confirmé ces résultats précédemment obtenus. 0,618 de sel d'argent ont donné 0,533 chlorure d'argent. On déduit de là par le poids atomique du sel d'argent $C^4 O^4 Ag$ le nombre 2081,... à la place de 2057,. déduit de la composition théorique :

4	at. carbone......	305,748	14,85
4	oxigène.......	400,000	19,44
1	argent........	1351,607	65,71
	1 atome......	2057,355	100,00

La combustion avec l'oxide de cuivre a donné de 1,5 du sel d'argent, 0,026 d'eau et 0,647 d'acide carbonique. Comme ce sel ne donne aucune trace d'eau quand on le chauffe seul dans un tube fermé par un bout, il faut nécessairement considérer l'eau obtenue dans cet expérience comme de l'eau hygrométrique retenue par l'oxide de cuivre. D'après cela le sel d'argent renferme

Carbone.........	14,728
Oxigène.........	19,562
Argent..........	65,710

Acide mucique et éther mucique.

D'après les recherches de M. Berzélius la composition de l'acide mucique cristallisé est représentée par la formule $C^6 H^{10} O^8$; on a admis que contrairement à ce qui a lieu pour les autres acides analogues, l'acide mucique ainsi composé n'était pas un hydrate, qu'il se combinait au contraire avec les bases, sans changement. En effet, par l'analyse du mucate de plomb, M. Berzélius a trouvé exactement le poids atomique qui répond à la formule ci-dessus, et M. Trommsdorff est parvenu au même résultat par ses analyses des sels d'ammoniaque, de potasse, de soude, de baryte, de strontiane et de chaux. D'après cela l'acide mucique serait parmi tous les oxacides le seul qui fût capable de former à l'état anhydre un véritable sel avec l'ammoniaque. Cette anomalie vient d'être éclairée par un beau travail de M. Malaguti.

M. Malaguti est notamment parvenu à préparer l'éther mucique qui, entre autres propriétés remarquables, possède celle de se dissoudre dans l'eau et de cristaliser facilement. En analysant cette substance par l'oxide de cuivre, il trouva qu'elle se composait de carbone, d'hydrogène et d'oxigène dans les rapports qu'exprime la formule $C^{10} H^{18} O^8$. Or si l'on retranche de cette formule les élémens de l'acide mucique, tel qu'on l'admet

actuellement, c'est-à-dire $C^6 H^{10} O^8$, il reste $C^4 H^8$, c'est-à-dire de l'hydrogène bicarboné. On conçoit d'après cela de quelle importance est ce résultat pour la théorie de l'éther et de ses combinaisons.

Si l'acide mucique anhydre est exprimé par la formule $C^6 H^{10} O^8$, et si l'éther est en effet l'hydrate du gaz oléfiant $C^4 H^8 + Aq$, alors la composition de l'éther mucique décide d'une manière irrévocable en faveur de la théorie admise généralement en France sur les combinaisons de l'éther. Mais M. Malaguti est au contraire arrivé par ses recherches à un résultat tout-à-fait favorable à la théorie d'après laquelle l'éther n'est pas un hydrate, mais un oxide d'un hydrogène carboné. Ce chimiste a trouvé en effet que l'acide mucique cristallisé renferme un atome d'eau qu'il perd en se combinant avec l'oxide d'argent. D'après cela, la composition de l'acide mucique anhydre serait $C^6 H^8 O^7$.

Nous avons répété les expériences de M. Malaguti et nous les avons trouvées tout-à-fait exactes.

0,3625 d'éther mucique ont donné 0,223 d'eau et 0,592 d'acide carbonique, ce qui donne pour 100 parties :

Carbone..........	45,3567
Hydrogène.........	6,8659
Oxigène..........	47,7775

correspondant à la composition théorique suivante :

10 at.	carbone......	764,370	45,5
18	hydrogène ..	112,316	6,7
8	oxigène.....	800,000	47,8
		1676,686	100,0

De plus nous avons obtenu de :

I. 0,454 mucate d'argent 0,231 argent métallique.
II. 0,368 » 0,185 »

La première analyse donne pour le nombre proportionnel de l'acide 1206,.... la seconde 1211, ou bien le sel renfermerait :

	I.	II.
Acide mucique.....	45,38	45,48
Oxide d'argent.....	54,62	54,52

La formule $C^4 H^8 O^7$ conduit au nombre 1208,550; d'après elle le mucate d'argent renfermerait :

Acide mucique....	45,44
Oxide d'argent.....	54,56
	100,00

Acide xanthique.

M. Zeise a fait connaître dans l'année 1834, et notamment dans le volume XXXII, p. 307 des Annales de Poggendorff, l'analyse d'un sel très remarquable trouvé par lui, le xanthate de potasse. De ces recherches il résulte que l'acide de ce sel doit être considéré comme une combinaison de sulfure de carbone avec de l'éther, $C^2 S^4 + C^4 H^{10} O$. Les recherches de ce chimiste qui font connaître en détail les propriétés de cet acide et ses combinaisons avec les bases, ont paru plus tard, en septembre 1835, dans le volume XXXV, page 487 des mêmes annales. Dans ce grand travail exécuté avec le

soin et la conscience qui caractérisent M. Zeise, ce chimiste fit voir que l'acide xanthique isolé de ses combinaisons par un acide, se décomposait déjà spontanément, à la température de 20°, avec développement de chaleur, en alcool et en sulfure de carbone. Les analyses des sels de soude, de baryte et de plomb ont montré que la composition déduite du sel de potasse convenait également aux sels précédens, et par conséquent que les xanthates renfermaient également à l'état sec les élémens de l'éther et du sulfure de carbone.

Sous le titre de « Chimie du sulfure de carbone, » M. Couerbe a publié dans le LXI[e] volume des *Annales de Chimie et de Physique*, un Mémoire dans lequel il traite le même sujet que M. Zeise. D'accord avec ce dernier chimiste sur la composition des xanthates alcalins, M. Couerbe en diffère complétement par la manière dont il envisage la constitution du xanthate de plomb. Tandis qu'il assigne aux premiers la formule générale $Ro\ C^4\ H^{10}\ O, + 2\ S^2\ C$, il représente le dernier par $Pb\ O, C^4\ H^8, 2\ S^2\ C$. Si l'on admet que l'éther est un hydrate du gaz oléfiant, il faut également admettre que dans cette dernière combinaison *deux* atomes d'eau, celui de l'acide hydraté et celui de l'éther sont remplacés par *un seul* atome d'oxide de plomb. Cette substitution très naturelle dans une combinaison basique, mais sans exemple dans une combinaison neutre, ne paraît pas avoir éveillé l'attention de M. Couerbe. Il s'est contenté de brûler le xanthate de plomb avec l'oxide de cuivre, pour déterminer les quantités de carbone et d'hydrogène renfermées dans ce sel au lieu de chercher d'une manière beaucoup plus sûre pa

la détermination de la base, le poids atomique de l'acide.

Dans trois analyses, M. Couerbe a obtenu pour 100 de sel de plomb, 17,83, 17,32, 17,42 de carbone, tandis que la formule $Pb\,O, C^4 H^8 + 2\,S^2\,C$, n'en donne que 16,940. Sans s'expliquer sur cet excès de carbone fourni par l'expérience, M. Couerbe ajoute, page 250 de son Mémoire : « *Ces analyses suffisent pour être persuadé que l'acide xanthique perd 1 atome d'eau en se combinant avec l'oxide de plomb.* »

La combustion du xanthate de plomb par l'oxide de cuivre, donne avec de l'acide carbonique une quantité considérable d'acide sulfureux, et si on n'a pas la précaution d'absorber ce dernier par de l'oxide puce de plomb, on se trouve exposé à arriver à des résultats entachés des plus graves erreurs.

L'analyse du xanthate de plomb, par M. Zeise, celles du même composé et du xanthate d'argent que nous avons faites, ne nous semblent laisser aucun doute sur l'inexactitude des données de M. Couerbe.

Analyse du xanthate de plomb, par M. Zeise.

0,9025 de xanthate de plomb donnent 0,609 de sulfate de plomb, ou pour 100 parties :

Oxide de plomb.....	49,638
Acide.............	50,362

0,423 de sel de plomb ont fourni 0,2475 d'acide carbonique, et 0,0840 d'eau, ou pour 100 parties :

Carbone......	16,179
Hydrogène.....	2,216

D'après la formule $C^8\ S^4,\ C^4 H^{10}\ O,\ Pb\ O$, on obtient :

Carbone............	16,27
Hydrogène..........	2,20
Oxide de plomb......	49,44

Nous avons obtenu de 0,651 de xanthate d'argent, 0,407 de chlorure d'argent, ce qui donne pour ce poids atomique de l'acide le nombre 1418,....; celui que l'on déduit de la formule de M. Zeise est 1425,679 : ils s'accordent autant qu'on peut le désirer.

1,210 de sel de plomb ont fourni 0,600 de sulfate de plomb, correspondant à 49,58 d'oxide de plomb. D'après la formule de M. Couerbe, on aurait dû en obtenir 51,497.

0,620 de sel de plomb ont fourni 0,364 d'acide carbonique, et 0,124 d'eau, ou pour 100 parties :

Carbone..........	16,20
Hydrogène........	2,21

Sur la constitution du sucre.

Afin d'établir une certaine relation entre les produits de la fermentation vineuse et le sucre, on a supposé que ce dernier contenait de l'acide carbonique et de l'éther tout formés, supposition qu'aucune autre décomposi-

a n'est venue jusqu'ici corroborer. Cette manière de représenter la constitution du sucre, doit être envi-ée plutôt comme une fiction que comme un fait ceptible d'être démontré conformément à certaines ; bien établies. Nous savons que les produits de la omposition de beaucoup de corps peuvent varier avec ıature des agens avec lesquels on les met en rapport, ıue sans courir le risque de nous tromper, il ne nous pas possible d'arriver à aucune conclusion sur la itable constitution d'une substance, en partant du duit d'une seule décomposition. En combinant l'am-niaque avec l'acide cyanique hydraté, on obtient un ammoniacal particulier, qui, lorsqu'on en élève lé-ement la température, se convertit en urée, dans uelle l'ammoniaque a cessé d'être une base salifiable. l'aide de réactions différentes, il est facile de retirer l'urée les acides cyanique, cyanurique et carbonique, n qu'aucun de ces acides ne s'y trouve tout formé. lon qu'il se formera tel ou tel produit, nous pourrons nc imaginer les élémens de l'urée distribués suivant ordre différent, et ces différentes formes sont néces-res pour nous rendre compte du produit de chaque composition.

C'est ainsi que la théorie du benzoïle nous explique formation de l'acide benzoïque avec l'essence d'aman-s amères, et qu'en partant des produits de la décom-sition de l'acide benzoïque, un habile chimiste a re-ésenté cet acide comme une véritable combinaison de nzine avec l'acide carbonique.

Une marche semblable conduit à admettre comme aie la constitution du sucre considéré comme éther

carbonique, tandis qu'une autre réaction tend, au contraire, à faire rejeter ce mode d'arrangement moléculaire.

Ces observations ont été appelées par l'expérience suivante :

Si l'on verse une dissolution de permanganate de potasse dans une dissolution aqueuse très étendue de sucre, ce dernier disparaît entièrement, et l'on obtient une dissolution d'oxalate neutre de potasse. Cette décomposition s'opère sans aucun dégagement de gaz et sans qu'il soit possible de trouver aucun autre produit que de l'oxalate de potasse. Si l'on prend plus de permanganate qu'il n'en faut pour faire disparaître le sucre, l'oxalate se décompose à son tour en carbonate, et à partir de ce point, la liqueur prend une réaction alcaline. Un atome de sucre anhydre $C^8 H^{10} O^5$ est décomposé par 3 atomes de permanganate de potasse pour produire 3 atomes d'oxalate de potasse neutre, et 6 atomes de peroxide de manganèse hydraté.

Cette belle expérience a été faite pour la première fois par MM. Grégory et Demarçay; nous l'avons répétée avec soin, tant à cause de son importance, que pour appeler l'attention des chimistes sur une nouvelle voie d'oxidation, dans laquelle une base énergique et la présence d'une quantité considérable d'oxigène faiblement retenu, peuvent donner naissance à une foule de combinaisons nouvelles et intéressantes.

La mannite se comporte comme le sucre avec le permanganate de potasse, mais à côté de l'acide oxalique il se produit un autre acide. L'alcool forme, dans les mêmes circonstances, de l'acide acétique et probable-

ment aussi des acides aldehydique, formique et oxalique.

Mannite.

On a distingué jusqu'à ce jour, sous le nom de sucre de champignons, une espèce particulière de sucre, d'une composition inconnue, qui, bien que différent par ses propriétés des sucres de canne et de raisin, a néanmoins été placé dans la classe de ces derniers, parce qu'on l'a cru susceptible de fermenter. On a trouvé entre la composition du sucre de canne et de celui de raisin et les produits de leur fermentation une relation simple et remarquable, qu'il était du plus grand intérêt de rechercher dans le sucre extrait des champignons. C'est cette considération qui nous a engagés à soumettre ce dernier à l'analyse.

Les deux échantillons de sucre qui ont servi à nos expériences, ont été préparés à Vevay, par M. Blanchet, l'un avec le *cantharellus esculentus*, l'autre avec la *clavelleria coralloides*. Une première cristallisation les donna sous la forme de prismes à 4 facettes, transparens et durs; mais des purifications successives les changèrent bientôt en aiguilles soyeuses, telles que celles sous lesquelles on a décrit le sucre de champignons. Dissous dans l'eau et mis en contact avec de la levure de bière à une température de 15 à 18°, ces cristaux ne manifestèrent aucun signe de fermentation, et l'analyse que nous en fîmes nous démontra bientôt leur identité complète avec la mannite.

I. $0^{gr}3474$ de sucre du cantharellus esculentus, ont fourni 0,243 d'eau, et 0,497 d'acide carbonique.

II. 0,400 de sucre de clavelleria coralloides, ont donné 0,276 d'eau, et 0,574 d'acide carbonique.

D'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone........	39,5579	39,782
Hydrogène.....	7,7720	7,732
Oxigène.......	52,7701	52,486
	100,0000	100,000

Ces nombres correspondent exactement à la composition théorique suivante :

6 at.	carbone.....	458,622	40,0228
14	hydrogène..	87,357	7,7378
6	oxigène.....	600,000	52,4324
		1145,979	100,0000

Cette formule est celle de la mannite (1).

M. le docteur Wiggers a trouvé dans le seigle ergoté une matière cristalline qu'il croit être une espèce particulière de sucre. D'après la description que M. Wiggers a donnée de ces cristaux, et leur ressemblance avec les précédens, il nous parut très vraisemblable qu'ils n'é-

(1) A une époque antérieure à nos expériences, M. Malaguti s'était déjà occupé du sucre de champignons, et avait été conduit aux mêmes conséquences que nous. Il n'avait pas toutefois tiré de son travail un résultat définitif à cause du manque de substance dans lequel il s'était trouvé. Nous ignorons sur quelle espèce de champignons ce chimiste a opéré.

tient autre chose que de la mannite, d'autant plus que les recherches de M. Wiggers semblent démontrer que le seigle ergoté doit être rangé parmi les champignons.

L'échantillon que nous avons soumis à l'analyse, afin de vérifier si notre opinion était exacte, avait été préparé par M. Wiggers lui-même; il était d'ailleurs loin d'être aussi pur que le doit être une matière, pour que l'analyse élémentaire en établisse la composition avec quelque sûreté. Les cristaux étaient jaunâtres et salis par une petite quantité de matière brune; malheureusement nous en avions trop peu en notre possession pour tenter de les purifier. Notre échantillon pesant 0,295, nous donna 0,159 d'eau et 0,360 d'acide carbonique, qui représentent :

Carbone........	38,3487
Hydrogène......	7,8079
Oxigène........	53,8434
	100,0000

Nous désirons que les résultats dont nous venons de parler engagent M. Braconnot à s'assurer, par de nouvelles expériences, de la propriété fermentescible de la matière qu'il a décrite; quant à nous, nous sommes certains de l'identité des corps que nous avons examinés avec la mannite.

Il nous semble que jusqu'à présent on est loin d'avoir donné à la mannite toute l'attention que son histoire mérite; sa présence dans un grand nombre de végétaux, sa production dans la fermentation *visqueuse*, font assez entrevoir le rôle important que joue cette substance

dans l'acte de la végétation et celui de la décomposition spontanée d'un grand nombre de matières organiques.

On sait que le jus des betteraves, outre le sucre cristallisable, ne renferme que de très petites quantités de matières étrangères, éprouve spontanément une décomposition connue sous le nom de *fermentation visqueuse*, que le sucre qu'il contient, disparaît peu à peu sans qu'on obtienne d'esprit de vin, et qu'au lieu de ce dernier on obtient de l'acide lactique et une quantité considérable de mannite qui n'y existait pas avant cette décomposition. Nous nous occupons de recherches exactes sur ces changemens remarquables, et nous croyons que la connaissance de tous les produits qui se forment pendant cette singulière fermentation, pourra bien jeter quelque lumière sur leur production.

Esprit pyroacétique (acétone).

Personne n'a cherché jusqu'ici une explication de la formation de l'esprit de bois par la distillation sèche du bois; l'on ne peut nier cependant que ce ne fût une découverte importante que de trouver une matière de la décomposition de laquelle cette substance remarquable prît immédiatement naissance. Nous avons d'abord cru possible que l'esprit de bois vînt de l'acide acétique, et, en effet, si on retranche 2 atomes d'oxide de carbone $C_2\ O_2$ de 1 atome d'acide acétique hydraté $C_4\ H_8\ O_4$ il reste $C_2\ H_8\ O_2 = C_2\ H_6\ O + aq$, c'est-à-dire la composition de l'esprit de bois.

Nous savons aussi qu'à un certain point de la distilla-

tion du bois, les vapeurs d'acide acétique hydraté passent à travers du charbon rouge, et en soumettant l'acide acétique à ces mêmes conditions, nous devions décider bientôt jusqu'à quel point nos conjectures étaient fondées.

Nous avons rempli de charbon de bois un tube de porcelaine, que nous avons mis en communication d'un côté avec un appareil de condensation, et de l'autre avec une cornue à demi remplie d'acide acétique concentré. Après avoir porté le tube au rouge faible, on fit bouillir l'acide acétique et passer sa vapeur lentement à travers le tube. L'acide acétique fut décomposé, et dans l'appareil de condensation on obtint une grande quantité d'un liquide inflammable. Le liquide fut débarrassé, par la rectification, d'un peu d'acide acétique qui l'accompagnait, et mis ensuite en contact avec du chlorure de calcium fondu. Il se partagea en deux couches, dont la plus légère était de l'esprit pyro-acétique. La partie inférieure, légèrement chauffée, se divisa à son tour en deux nouvelles couches, dont la moins dense fut encore reconnue pour de l'acétone. Dans le cas où il se serait produit de l'esprit de bois par la décomposition de l'acide acétique, il se serait trouvé dans la couche la plus lourde tenant en dissolution du chlorure de calcium; mais des distillations réitérées nous fournirent constamment un liquide inflammable qui, en contact avec le chlorure de calcium, se partageait toujours en deux couches, et dans lequel il nous fut impossible de reconnaître aucune autre chose que de l'esprit pyro-acétique.

Quoique l'expérience précédente prouve que l'esprit de bois n'est point le produit de la décomposition de l'a-

cide acétique, et qu'il doit sa production à une autre substance, nous avons cru néanmoins que nos observations n'étaient pas sans quelque intérêt, puisqu'elles nous avaient conduit à un procédé aussi simple que commode pour obtenir de grandes quantités d'acétone pure : au lieu d'un tube de porcelaine, on peut se servir avec avantage d'un canon de fusil, mais alors il faut avoir la précaution de ne pas porter la température jusqu'au rouge visible, car dans ce cas l'acide acétique se décomposerait complétement en gaz inflammables.

L'explication de la formation de l'esprit de bois est devenue un problème encore plus intéressant par la découverte que M. Scanlan de Dublin a faite d'un nouvel esprit de bois plus volatil que l'esprit de bois ordinaire, et d'ailleurs différent de ce dernier par ses propriétés. Le professeur Kane a soumis ce nouvel esprit de bois brut à quelques recherches qu'il a faites au laboratoire de chimie de Giessen, et l'a trouvé formé en grande partie d'aldehyde. En y faisant passer un courant de gaz ammoniac, et abandonnant la liqueur à une évaporation lente à l'air, on en retire une quantité considérable de cristaux transparens et réguliers d'aldehydure d'ammoniaque; il donne d'ailleurs avec l'oxide d'argent et la potasse les réactions connues de l'aldehyde. Cet aldehyde est mélangé d'un autre liquide que M. Kane croit être identique avec l'esprit de bois analysé par l'un de nous, il y a quelques années.

Le produit brut de la distillation du bois contient donc trois substances inflammables.

$C_4 H_6 O_3 + Aq$. acide acétique.
$C_4 H_6 O + Aq$. aldehyde.
$C_4 H_{10} O_2$ esprit de bois $= 2(C_2 H_6 O) - 2 H$.
$C_4 H_6 O + Aq$. esprit de bois (bihydrate de méthylène).

On peut difficilement se défendre de l'opinion qu'un rapport commun ne lie ensemble ces quatre substances.

Benzoate d'hydrure de benzoïle.

L'un de nous a fait connaître, il y a quelque temps, l'analyse d'une nouvelle matière cristalline, produite en grande quantité par l'action du chlore humide sur l'huile essentielle d'amandes amères. En substituant à cette dernière huile celle du laurier cerise, M. Winckler a également obtenu une matière cristallisée en aiguilles fines et soyeuses. Nous avons soumis à l'analyse cette dernière substance, pour nous assurer de son identité avec la première.

0,2775 de matière ont donné 0,141 d'eau, et 0,766 d'acide carbonique, ou pour 100 :

Carbone........	76,3266
Hydrogène......	5,6415
Oxigène........	18,0319

Ces nombres ne correspondant pas entièrement à la formule $C_{42} H_{36} O_8$, c'est-à-dire, à une combinaison de 2 at. d'hydrure de benzoïle avec 1 at. d'acide benzoïque; mais la différence dans le carbone n'est pas assez grande

pour qu'on en puisse déduire une autre formule. On aurait dû obtenir 75,8 de carbone, la différence en trop est 0,5 pour cent.

Stéarine.

Les recherches publiées par l'un de nous sur l'acide sulfoglycérique et ses combinaisons, ont fait connaître la composition et le poids atomique jusqu'alors inconnu de la glycérine; elles ont permis d'étudier la constitution des corps gras sous un point de vue rationnel dont les expériences suivantes peuvent être regardées comme une confirmation décisive.

Nous avons préparé de la stéarine de suif de mouton d'après la méthode de M. Lecanu, et pris le plus grand soin de la dépouiller complétement d'oléine par des cristallisations réitérées dans l'éther, et des lavages nombreux avec ce même liquide. Elle était d'un blanc éclatant, très facile à réduire en poudre, et présentant d'ailleurs tous les caractères indiqués par M. Lecanu.

Nous l'avons soumise à un grand nombre d'analyses dont nous allons communiquer les résultats en suivant l'ordre même dans lequel elles ont été faites et en faisant observer que les combustions ont été exécutées sur de la stéarine provenant chaque fois d'une opération différente.

I. $0^{gr},4194$ de stéarine ont fourni 1,179 d'acide carbonique et 0,466 d'eau.

II. $0^{gr},2855$ ont fourni 0,796 acide carbonique et 0,324 d'eau.

III. 0gr,4596 ont fourni 1,275 acide carbonique et 0,508 d'eau.

Ces trois analyses donnent pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Carbone....	77,13	77,09	76,70
Hydrogène..	12,32	12,38	12,25
Oxigène....	10,55	10,53	11,05

Nous avons obtenu de plus :

	Stéarine.		Acide carbonique.	Eau.
IV.	0,3175	=	0,869	0,350
V.	0,2205	=	0,6025	0,246
VI.	0,288	=	0,798	0,319
VII.	0,3054	=	0,845	0,343
VIII.	0,276	=	0,760	0,306

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Carbone...	75,981	75,542	76,60	76,177	76,14
Hydrogène.	12,244	12,388	12,29	12,370	12,30
Oxigène...	11,775	12,070	11,11	11,453	11,56

On voit que la différence entre les deux séries d'analyses provient de la pureté inégale de la stéarine employée aux combustions, et nous croyons que les nombres de la seconde série sont ceux qui se rapprochent le plus de la véritable composition de la stéarine. Le suif purifié contient, comme on sait, 81 centièmes de carbone, et l'on conçoit que cette quantité de carbone plus considérable que dans la stéarine, dépendant de la présence de l'oléine dans celle-ci, devait diminuer à mesure que l'on poussait plus loin la purification de la stéarine.

Nos analyses réunies aux expériences de M. Chevreul

nous donnent le droit, ce nous semble, d'admettre pour la stéarine la composition suivante :

146 at.	carbone	11159,802	76,21
286	hydrogène ..	1784,640	12,18
17	oxigène.....	1700,000	11,61
		14644,442	100,00

En lui appliquant la formule rationnelle suivante, la stéarine correspond à

	Carbone.	Hydrogène.	Oxigène.
2 at. acide stéarique..	140 at.	268 at.	10 at.
1 glycérine........	6	14	5
2 eau	»	4	2
	146 at.	286 at.	17 at.

Comme hydrate d'un acide, cette combinaison est parfaitement semblable à l'acide sulfoglycérique ; deux atomes d'acide sulfurique y sont remplacés par deux atomes d'acide stéarique et elle contient d'ailleurs exactement la même quantité d'eau de combinaison qu'un atome d'acide stéarique libre.

La stéarine est décomposée par les alcalis en acide stéarique et en hydrate de glycérine ; si trois atomes d'eau se fixent dans cette réaction sur les nouveaux produits, savoir deux atomes sur un atome d'acide stéarique et un atome sur l'atome de glycérine, le calcul indique que 100 parties de stéarine devraient donn er une somme totale de 102,3 dont 7,9 en hydrate de glycérine (glycérine libre).

Les expériences de M. Chevreul présentent une cor-

cordance frappante avec ces calculs. De 100 parties de stéarine qui devaient contenir encore une quantité sensible d'oléine, si l'on en juge par son point de fusion et celui de l'acide gras obtenu en la saponifiant, M. Chevreul a retiré 102,6 de produits dans lesquels la glycérine entrait pour 8 parties. Cet accord de la théorie avec l'expérience paraîtra encore plus parfait quand on se rappellera qu'à parties égales l'acide oléique se combine avec un peu plus d'eau que l'acide stéarique.

D'après ce qui précède, la stéarine ne nous paraît pas pouvoir être considérée autrement que comme l'hydrate d'un acide composé d'acide stéarique et de glycérine.

Les expériences de M. Chevreul nous ont appris que les corps gras convertissent les carbonates alcalins en bicarbonates, et que ces derniers sels eux-mêmes sont susceptibles d'être décomposés par un contact prolongé avec les corps gras. Nous allons exposer les raisons qui nous portent à croire que dans ces circonstances, comme aussi dans les premiers momens de la saponification, il se forme des stéaro-glycérates, qui ne se décomposent en glycérine libre et en acide stéarique, que par l'action prolongée d'un excès d'alcali.

Si l'on ajoute peu à peu de l'alcool à une dissolution de stéarine dans l'éther, jusqu'à ce que le mélange commence à se troubler, et qu'arrivé à ce point, on ajoute quelques gouttes d'une dissolution alcoolique de potasse, la liqueur légèrement chauffée devient claire à l'instant, et les gouttes de stéarine fondue qui s'étaient déposées se redissolvent complétement. Le liquide laisse déposer en se refroidissant, quelques petites paillettes fines qui ne sont autre chose que de la stéarine. Lorsqu'après avoir

séparé les cristaux, on fait évaporer lentement la liqueur, on n'obtient pas, comme à l'ordinaire, un savon gélatineux, mais bien une liqueur épaisse dans laquelle on remarque des cristaux très distincts. Bien que nous rapportions cette expérience, nous n'y attachons pas beaucoup de valeur, parce que nous avons une preuve plus décisive que l'acide du sel précédent ne peut être de l'acide stéarique.

Si l'on décompose par un acide minéral la dissolution aqueuse du sel dont nous venons de parler, il s'en sépare à l'instant de la stéarine douée de toutes les propriétés qu'on lui connaît; celle que nous avons recueillie fondait à 55 degrés, température à peine différente de celle du point de fusion de la stéarine avant tout contact avec les alcalis : on sait que l'acide stéarique ne se solidifie que vers 70° et il est impossible d'attribuer une différence aussi grande à une faute d'observation (1). Le temps nous a manqué pour faire une étude plus exacte et plus complète de cette nouvelle série de sels : nous en ferons l'objet d'un travail ultérieur.

On peut avancer avec quelque vraisemblance que l'oléine possède une composition analogue à celle de la stéarine; et la manière dont elle se comporte avec certains peroxides la rapproche encore davantage de l'acide sulfovinique; de même que ce dernier donne en le chauffant avec le peroxide de manganèse, les produits de l'é-

(1) La saponification de la stéarine a fourni à M. Lecanu un acide fusible à 66°, ce qui semble annoncer que la substance sur laquelle a opéré ce chimiste n'était pas encore complètement dépouillée d'oléine.

xidation de l'alcool et du sulfate de protoxide de manganèse, l'oléine de son côté fournit dans les mêmes circonstances les produits de l'oxidation de la glycérine, et du stéarate ainsi que de l'oléate de manganèse. Ce phénomène se rapproche beaucoup de celui de la décomposition de l'acide formo-benzoïlique par le manganèse; seulement pour ce dernier acide, c'est l'acide formique qui subit un changement de nature.

M. Lecanu a analysé la stéarine purifiée d'après sa méthode, et l'a trouvée formée par 100 parties de

Carbone.......	77,55	78,029
Hydrogène.....	12,17	12,387
Oxigène.......	10,28	9,584

Ce chimiste représente les nombres précédens par la formule $C_{73} H_{140} O_7$, correspondant à 1 at. d'acide stéarique combiné à 1 at. de glycérine à laquelle M. Lecanu donne pour formule $C_6 H_6 O_2$, et à cet égard l'analyse s'accorde bien avec la théorie. Depuis que l'on connaît le véritable poids atomique de la glycérine, on peut avancer avec certitude que les formules de M. Lecanu ne sont pas l'expression réelle de la composition de la stéarine. On se rappelle que dans les sulfo-glycérates anhydres 2 at. d'acide sulfurique sont combinés avec 1 at. de glycérine anhydre, et que la composition de celle-ci doit être exprimée par la formule $C_6 H_{14} O_5$. La somme totale des produits de la saponification de la stéarine (c'est-à-dire, de l'acide stéarique hydraté et du stéarate de glycérine) fournit une preuve convaincante que la composition donnée à cette substance par M. Lecanu n'est pas la véritable. D'après sa formule, 100 parties de

stéarine devraient donner 104,7 parties, tant en acide qu'en glycérine, tandis que suivant M. Chevreul, l'augmentation de poids ne surpasse pas 2,6 et cet excès même doit être un peu plus grand que ne le suppose la théorie; car la stéarine de M. Chevreul n'était pas entièrement exempte d'oléine, qui, comme on sait, fournit à poids égaux un peu plus de produits en poids que la stéarine.

D'après M. Lecanu, la stéarine serait une combinaison analogue aux éthers composés; tandis que, d'après notre manière de voir, cette substance rentrerait, au contraire, dans la classe des acides composés.

La première manière de voir a reçu dernièrement un appui bien puissant par le travail de MM. Dumas et Péligot, sur le blanc de baleine, qui a été publié dans les *Annales de chimie*, tom. LXI, p. 1.

Les faits nouveaux rapportés dans ce travail peuvent être expliqués d'après deux théories différentes. Dans l'une, l'éthal correspondrait à l'alcool et serait l'hydrate de l'oxide $C^{32}\ H^{66}\ O$ correspondant lui-même à l'éther. Quand on traite l'éthal par de l'acide sulfurique concentré, il se forme, d'un côté, une combinaison de l'acide sulfurique avec deux atomes d'eau; et de l'autre, une combinaison du nouvel éther avec l'acide sulfurique anhydre, qui joue le rôle d'un acide et peut se combiner avec les bases. Si l'on distille de l'éthal avec de l'acide phosphorique fondu, il se forme une combinaison de l'oxide $C^{32}\ H^{66}\ O$ avec l'hydrate d'acide phosphorique; et si l'on chauffe davantage, cette nouvelle combinaison se décompose en éther qui distille et en un hydrate d'acide phosphorique avec deux atomes d'eau. Si l'on distille ensuite l'éther $C^{32}\ H^{64}\ O$ avec de l'acide phosphorique

nhydre, alors l'acide qui se forme au commencement le la réaction se décompose de la même manière que 'acide phosphovinique, ou que les phosphovinates; de nême que par la décomposition de ces dernières substances on obtient une matière, l'huile de vin, qui résente la composition du gaz oléfiant, de même par distillation de l'éther C^{32} H^{66} O avec l'acide phosphoique anhydre on obtient un hydrogène carboné présenınt la composition C^{32} H^{64}.

Les auteurs du mémoire en question considèrent, au ontraire, l'hydrogène carboné C^{32} H^{64} comme le radical e ces combinaisons, et lui donnent le nom de *cétène*; ls admettent que ce radical est susceptible de former eux hydrates : le premier serait la combinaison C^{32} H^{66}), et le second serait l'éthal.

Il serait difficile de dire d'une manière absolue laquelle des deux théories précédentes mérite la préférence, car elles expliquent également bien les phénoıènes. Les chimistes qui regardent l'éther ordinaire omme un hydrate n'ont pas été embarrassés dans le cas articulier qui nous occupe, pour choisir leur radical ntre trois hydrogènes carbonés, l'un liquide, l'autre olide, et le troisième gazeux, qui tous ont la même omposition et résultent de la décomposition d'un seul t même corps (1).

(1) Lorsque nous avons deux théories d'après lesquelles nous pouvons mettre en relation directe une certaine série de combinaisons himiques, la science y gagne sous tous les rapports. La conséquence naturelle en est qu'on cherche à trouver des faits à l'appui le l'une et de l'autre, et ces recherches doivent immanquablement onduire à des découvertes curieuses et importantes. Ces faits ne

Le résultat le plus important du travail de MM. et Péligot est que le blanc de baleine peut être co comme une combinaison neutre de deux acides gı un nouvel éther. D'après nos recherches sur la st nous sommes conduits à admettre en outre des con sons acides de cette espèce, et la découverte de œnanthique montre qu'il existe une classe d'huil tiles dans lesquelles l'éther du blanc de baleine o glycérine se trouve remplacé par l'éther sulfuric dinaire.

---

doivent pas être en contradiction avec les lois ordinaires d mie; mais, comme argumens, ils doivent avoir quelque chos que de l'analogie. Il paraîtra naturel de donner la préfér théorie qui explique une série de changemens de la manièr naturelle et la moins forcée; et je crois que la théorie qui re l'éther comme 'oxide d'un radical composé présente cet a Elle n'a pas de base hypothétique; elle n'est, s l'on veut, pression verbale de décompositions et de changemens dont inorganique nous présente des exemples sans nombre. Je sembler, pour les chimistes qui prennent quelque intérêt à ries, les faits cités à l'appui de l'une et les faits qui parlent de l'autre.

Argumens pour la théorie qui représente le gaz oléfiant c base des combinaisons d'éther.

1° L'essence de térébenthine, de citron, etc., etc., forment binaisons avec l'acide hydrochlorique; l'hydrogène phosphoré cide hydriodique (*Traité de chimie* de M. Dumas, tom. 5 2° la naphthaline se combine avec l'acide sulfurique et forme analogue à l'acide sulfovinique (page 96); 3° les éthers ont stitution analogue à celle des sels ammoniacaux. Quatre vo gaz ammoniaque y sont remplacés par quatre volumes de ga (page 89); 4° la simplicité des formules; 5° le chlore se avec le gaz oléfiant; la combinaison forme le commencem série (page 89).

Argumens contre la théorie précédente.

1° Le gaz oléfiant ne se combine ni à l'acide hydrochlorique, ni à aucun acide ;

2° L'acide sulfonaphthalique ne contient pas de naphthaline (page 47) ;

3° L'ammoniaque contient trois atomes d'hydrogène ; le gaz oléfiant deux atomes d'hydrogène : leur constitution n'est pas analogue ; il n'y a aucune raison pour comparer leurs combinaisons (Traité, isomorphisme) ;

4° Le bicarbure de Faraday donne des formules encore plus simples ;

5° L'huile des Hollandais ne contient pas de gaz oléfiant ;

6° Ce même corps ne fournit ni à la lumière solaire, ni par sa décomposition avec les alcalis une combinaison appartenant à la série des éthers. On obtient par la décomposition des combinaisons de l'éther trois carbures d'hydrogène. Lequel est la véritable base de l'éther ?

7° Il est vraisemblable que c'est l'huile de vin, car par la distillation des sulfovinates avec la chaux (*Annales de chimie et de physique*, tome LIX, page 176) : 1 atome d'éther se décompose en

$$\begin{array}{lll} \text{1 at. d'alcool} \ldots\ldots & C^2\ H^6\ O \\ \text{et en huile douce} \ldots & C^2\ H^4 \\ \hline & C^4\ H^{10}\ O \end{array}$$

8° La théorie des substitutions fournit une preuve directe contre l'existence de l'eau dans l'éther, comme je le développerai plus loin.

Argumens pour la théorie d'après laquelle l'éther n'est pas un hydrate.

1° L'acide sulfurique hydraté ne lui enlève pas d'eau, mais forme avec lui une combinaison, l'acide sulfovinique, dont on peut faire dériver toutes les autres ;

2° L'acide sulfurique anhydre n'enlève pas d'eau à l'éther ; mais il est décomposé et il se forme de l'eau aux dépens de son oxigène (*Annales de chimie et de physique*, tome LIX, pag. 187) ;

3° La pile voltaïque ne décompose pas l'éther, mais elle décompose l'alcool. La décomposition se borne à l'eau d'hydrate dont les élémens paraissent aux pôles (Arthur Connele);

4° L'éther fût-il un hydrate, son eau d'hydrate pourrait être remplacée par un autre oxide, ce qui n'a pas lieu. Dans la formation de l'oxaméthane, l'ammoniaque ne peut pas jouer deux rôles différens (Traité, pag. 565).

Argumens en faveur de la théorie qui considère l'éther comme un oxide.

1° L'éther forme des combinaisons neutres et acides;

2° Les acides en sont neutralisés suivant les lois ordinaires de l capacité de saturation de chaque acide;

3° Dans les sels doubles, les sulfovinates, l'oxigène de deux bases (de l'éther et de l'oxide métallique) est à celui de l'acide comme 1 : 3;

4° Dans les phosphovinates, l'oxigène des trois bases, de l'éther, de l'oxide métallique et de l'eau, est à l'oxigène de l'acide comme 3 : 5 (Graham). Le phosphovinate de baryte perd au dessus de 120° une de ces bases, 1 atome d'eau; il reste un sel analogue au pyrophosphate correspondant, dont l'oxigène de deux bases est à celui de l'acide comme 2 : 5;

5° L'acide hydrochlorique décompose l'hydrate de l'éther; l'oxigène de l'éther forme de l'eau avec l'hydrogène de l'hydracide;

6° C'est pour cette raison que l'éther hydrochlorique ne peut être formé par du gaz oléfiant et du gaz acide hydrochlorique. Les partisans de la nouvelle théorie n'admettent pas que le gaz hydrochlorique cède de l'hydrogène au gaz oléfiant (Traité, pag. 95);

7° Il existe une combinaison basique d'éther, l'*acétal*, renfermant 3 atomes de base;

8° L'éther, considéré comme oxide, se prête à toutes les décompositions, d'après les lois de la théorie des substitutions. A ces argumens, je veux encore ajouter une analogie nouvellement observée:

Par la distillation d'un mélange de peroxide de manganèse, d'acide sulfurique et d'esprit de bois, M. Grégory a découvert un nouveau corps éthéré, examiné et analysé par M. Kane de Dublin, avec soin et exactitude. Sa composition peut être exprimée par deux for-

d'après l'une, c'est un oxide du radical de l'éther, $C^4 H^{10} O^2$; l'autre, c'est une combinaison de

1 at. d'acide formique . . . . $C^2 H^2 O^3$
3 at. d'éther méthylique. . . $C^6 H^{18} O^3$

$C^8 H^{20} O^6$

…arde la dernière comme l'expression de sa véritable constitu-…près elle, c'est l'*acétal* de la série des combinaisons méthy-…uand on le traite par la potasse caustique, il est décomposé …ément en formiate de potasse et en esprit de bois. Les belles …es de M. Graham ont prouvé jusqu'à l'évidence que dans les …isons basiques, l'eau d'hydrate des oxides métalliques ou des …st remplacée par son équivalent d'oxide métallique ou d'une …respondante. Si dans les combinaisons méthyliques, la base …rbure d'hydrogène $C^2 H^4$, ce nouveau corps offrirait ainsi, …'acétal, une anomalie sans exemple; il renfermerait 3 *atomes* …*ydrate*. Rejetant cette formule, nous sommes forcés à adop-…^{10} O^2, incompatible avec l'ancienne théorie, mais qui rentre …ent dans la nouvelle.

…x maintenant essayer de prouver, au moyen de la théorie des …ions de M. Dumas, que la théorie qui représente l'éther …xide est en accord avec toutes les décompositions et change-… ce corps éprouve; je veux montrer que la théorie d'après l'éther est l'hydrate du gaz oléfiant, est en contradiction pal-…ec l'expérience et avec ses propres lois de décomposition. Les …e M. Dumas a établies sont les suivantes :

…ère règle. *Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action …ogénante du chlore, du brôme, de l'iode, de l'oxigène, etc., …que atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de …le brôme, d'iode, ou un demi-atome d'oxigène.*

…ème règle. *Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, …perd son hydrogène sans que rien le remplace; et à partir …oint, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, …est remplacée comme précédemment.*

…s maintenant l'application de ces règles à la formation …le acétique. *L'alcool, corps hydrogéné qui renferme de …t exposé à l'action déshydrogénante de l'oxigène; son eau*

perd son hydrogène sans que rien le remplace; à partir de ce point, par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un demi-atome d'oxigène. D'après M. Dumas, l'alcool est $C^4 H^4 + H^4 O^2$; retranchons donc 4 atomes d'hydrogène de l'eau sans les remplacer, et substituons à 2 atomes d'hydrogène du gaz oléfiant 1 atome d'oxigène;

$$\begin{array}{llll} \text{Alcool}\ldots & C^4 H^4 + & & H^4 O^2 \\ & - \quad H^2 + O & - & H^4 \\ \hline & C^4 H^2 \quad O + & & O^2 = C^4 H^6 O^3 \text{ acide acétique anhydre.} \end{array}$$

On est arrivé à la composition de l'acide acétique par un chemin extrêmement curieux : *l'hydrogène de l'eau de l'alcool a été enlevé par l'oxigène pour passer à l'état d'eau.* Voilà une belle conséquence de la deuxième règle de M. Dumas; il a cependant parfaitement entrevu qu'elle mène à une absurdité; car pour l'acétification, il se garde d'y ajouter foi. Voici comment il l'explique pag. 100 de son *Traité de chimie :*

« L'alcool soumis à l'action oxidante de l'air se convertit en acide « acétique. Admettant que l'alcool renferme $C^4 H^4$, $H^4 O^2$, *l'oxigène « doit porter son action de préférence sur l'hydrogène carboné*, et « s'il enlève H^4, il les remplace par O^2 : il en résulte donc $C^4 H^4$ « O^4; c'est-à-dire, de l'acide acétique hydraté, qui se représente par « $C^4 H^6 O^3 + Aq.$ »

Adoptons donc son opinion, et substituons à l'hydrogène enlevé son équivalent d'oxigène, nous arrivons à une autre formule :

$$\begin{array}{llll} \text{Alcool}\ldots & C^4 H^4 + & & 2\,Aq. \\ & - \quad H^2 + O^2 & & \\ \hline \text{Acide acétique} & C^4 H^2 & O^2 + 2\,Aq. & \end{array}$$

M. Dumas veut bien nous persuader que cette formule peut se représenter par $C^4 H^6 O^3 + Aq$; mais celle-ci n'est point une conséquence de sa théorie.

Prenons maintenant pour point de départ la composition de l'alcool $C^4 H^{10} O + Aq$, on n'aura à faire aucune supposition invraisemblable pour en faire résulter de l'acide acétique; enlevons 4 atomes

---

d'hydrogène de l'éther, et remplaçons-les par 2 atomes d'oxigène, nous avons :

$$
\begin{array}{l}
\quad C^4 H^{10} \quad O + Aq. \\
- \quad H^4 + O^2 \\
\hline
\quad C^4 H^6 \quad O^3 + Aq.
\end{array}
$$

Voilà un accord parfait avec notre théorie et la première règle de la théorie de substitution de M. Dumas.

Je vais maintenant m'occuper de l'explication donnée par M. Dumas de la formation du chloral. C'est la production de ce corps qui l'a conduit à poser sa seconde règle. Dans son Traité, pag. 101, on trouve :

« Si l'alcool a pour formule $C^4 H^8 + H^4 O^2$, le chlore peut enlever « H^4 sans les remplacer ; en sorte que l'alcool sera converti en éther « acétique $C^4 H^8 O^2$, ce qui arrive en effet. A partir de ce point, « chaque atome d'hydrogène enlevé sera remplacé par 1 atome de « chlore ; et sans nous occuper ici des composés intermédiaires, nous « dirons qu'il se forme du chloral $C^4 H^2 Ch^6 O^2$, où l'on trouve « l'exacte application de la règle. C'est l'analyse de ce corps qui a « conduit à l'établir. »

M. Dumas admet que le chlore enlève à l'oxide $H^4 O^2$ son hydrogène plus facilement qu'au carbure d'hydrogène, quoique le chlore *dût porter son action de préférence sur l'hydrogène carboné.* Je veux bien admettre ce point, quoique je sache qu'on peut faire passer du chlore dans l'eau bouillante des heures entières, sans qu'il se dégage la moindre bulle de gaz oxigène ; il se forme donc $C^4 H^8 O^2$; ce qui, d'après M. Dumas, est de l'éther acétique. Mais la formule pour l'éther acétique n'est pas $C^4 H^8 O^2$, mais $C^4 H^6 O^3 + C^4 H^{10} O$ ou $C^4 H^8 + Aq$. On ne conçoit pas du tout comment l'acide acétique, qui renferme 3 atomes d'oxigène, peut se changer en chloral, qui n'en contient que deux. J'accorderai encore à M. Dumas la formule $C^4 H^8 O^2$ pour l'éther acétique ; et au lieu d'une discussion inutile, je me contenterai de lui poser la question suivante : Pourquoi M. Dumas prescrit-il pour la préparation du chloral de l'alcool absolu, et non pas de l'éther acétique, quoique ce dernier présente des avantages palpables sur le premier ? L'éther acétique est plus facile à préparer et à obtenir par que l'alcool absolu, et pour sa

transformation en chloral, on économiserait beaucoup de temps et les 4/10e de chlore. Je n'en cacherai pas la raison aux chimistes : *c'est que l'éther acétique ne fournit pas de chloral.* Je dirai encore que par l'action du *chlore sec* sur *l'alcool absolu*, il ne se forme pas une trace d'acide acétique.

Voilà donc la base sur laquelle la seconde règle de la théorie des substitutions est établie ; je prouverai maintenant que la première n'embrasse pas tous les cas, et je montrerai que la théorie sur la constitution de l'éther qui le regarde comme un oxide, n'explique pas seulement la transformation de l'alcool en chloral, mais explique aussi pourquoi 2 atomes d'hydrogène dans le chloral ne peuvent pas être enlevés ou remplacés par le chlore. Je n'ai pas parlé dans ce qui précède de l'aldehyde, ni du rôle qu'il joue dans la formation de l'acide acétique. Ce corps était inconnu au temps où M. Dumas a posé ses règles, et sa découverte n'a pas été une conséquence de sa théorie. Pour expliquer la formation de ce corps et son passage à l'acide aldehydique et acétique, je me vois obligé de poser quelques lois ; mais je déclare à l'avance qu'elles sont très anciennes et très superflues :

I. *Quand un corps composé est soumis à l'action de l'oxigène, du chlore, etc., l'élément du corps qui se combinera le premier, et de préférence au chlore, à l'oxigène, etc., sera celui qui a pour eux la plus grande affinité ;*

II. *Si une des combinaisons nouvelles formées ainsi, possède, comme telle, de l'affinité pour l'oxigène, rien ne s'oppose à ce que ces deux affinités ne soient satisfaites, si l'oxigène est en quantité suffisante ;*

III. *Lorsque, par la décomposition partielle d'un corps, un de ses élémens est remplacé par un élément du corps réagissant sur lui, cette substitution s'opère par équivalens.*

L'aldehyde se produit par l'action du chlore, ou de l'oxigène sur l'alcool. Nous disons, d'après la première de ces règles, que l'action du chlore s'exerce exclusivement sur l'hydrogène de l'éther, le chlore ne décomposant pas l'eau à la température ordinaire, et ne se combinant pas dans cette circonstance au carbone. Enflammons un mélange de gaz oléfiant et de chlore, nous voyons se produire exclusivement de l'acide hydrochlorique, et se précipiter le carbone à l'état

noir de fumée. Quand le chlore a enlevé 4 atomes d'hydrogène de l'éther, il reste de l'aldehyde :

$$\text{Alcool} \ldots \quad C^4 H^{10} O + Aq.$$
$$- \quad H^4$$
$$\text{Aldehyde} \quad C^4 H^6 \; O + Aq.$$

Si l'alcool est absolu, un excès de chlore décompose l'aldehyde formé; d'après la troisième règle ci-dessus, pour chaque atome d'hydrogène enlevé, il perd l'équivalent en chlore :

$$\text{Aldehyde} \ldots \quad C^4 H^6 \quad O + H^2 O.$$
$$- \quad H^6 + Cl^6$$
$$\text{Chloral} \quad C^4 \quad Cl^6 O + H^2 O.$$

L'eau de l'aldehyde entre dans la composition du chloral : voilà pourquoi le remplacement de l'hydrogène cesse d'avoir lieu à un certain point.

Si dans cette décomposition on prend de l'alcool aqueux, il se produit, outre des composés intermédiaires chlorés, de l'acide et de l'éther acétique. L'aldehyde possède une grande affinité pour l'oxigène; il l'absorbe rapidement en se changeant en acide acétique. Le chlore et l'aldehyde en contact avec l'eau produisent sa décomposition, ce que le chlore, par lui seul, ne pourrait pas faire. Il y a deux affinités agissant sur les élémens de l'eau : l'affinité du chlore pour l'hydrogène, et l'affinité de l'aldehyde pour l'oxigène. Il se forme de l'acide acétique, dont une partie se combine à l'état naissant avec de l'éther de l'alcool libre.

L'aldehyde, d'après la deuxième règle, absorbe 2 atomes d'oxigène en formant de l'acide acétique hydraté, et 1 atome pour produire de l'acide aldehydique :

$C^4 H^6 O + Aq.$	$C^4 H^6 O + Aq.$
$+ 2 O$	$+ O$
acide acétiq. $C^4 H^6 O^3 + Aq.$	$C^4 H^6 O^2 + Aq$ acide aldehydiq.

La formation de l'aldehyde par l'oxidation est absolument analogue à celle par le chlore, seulement les produits sont plus nombreux; l'action de l'oxigène ne se borne pas seulement à la formation de

et l'aldéhyde, de l'acide et de l'éther acétique ; elle va plus loin, car il se produit en outre de l'acide, et de l'éther formique, et de l'acide carbonique.

Cherchons maintenant à nous rendre compte de la formation de l'aldehyde d'après la première règle de M. Dumas, et oublions la seconde. Faisons réagir l'oxigène sur l'alcool $C^4 H^8 + 2 Aq$. Remplaçons H^2 par O, nous aurons :

$$\text{Alcool} \ldots \quad C^4 H^8 + 2 Aq$$
$$- \; H^2 + O$$
$$\text{Aldehyde} \quad C^4 H^6 \; O + 2 Aq$$

Cette formule diffère de la nôtre. D'après elle, l'aldehyde contiendra 2 atomes d'eau ; nous admettons qu'un atome s'en est séparé, et nous trouvons alors qu'elle est en accord avec la nôtre. L'aldehyde se change en acide acétique ; cet acide renferme 3 atomes d'oxigène ; et d'après la première règle de M. Dumas, 4 atomes d'hydrogène seront enlevés et remplacés par 2 atomes d'oxigène :

$$\text{Aldehyde} \ldots \quad C^4 H^6 \; O + Aq$$
$$- \; H^4 + O^2$$
$$\text{Acide acétique} \quad C^4 H^2 \; O^3 + Aq$$

Cette formule ne correspond pas à la composition de l'acide acétique ; il s'ensuit, ou que celle que nous admettons est inexacte, ou que la loi de M. Dumas doit être modifiée.

Expliquons maintenant la formation de l'aldehyde par l'action du chlore ; on verra qu'on arrivera à une tout autre constitution. Le chlore enlève 4 atomes d'hydrogène de l'eau de l'alcool sans les remplacer par :

$$C^4 H^8 + H^4 O^2$$
$$- H^4$$
$$\text{Aldehyde} \quad C^4 H^8 + O$$

D'après cette formule, l'aldehyde serait un oxide du gaz oléfiant $C^4 H^8$, et ne contiendrait pas d'eau. En passant à l'état de chloral, on ne conçoit point pourquoi le chlore ne remplace que les 3/4 de l'hydrogène, pourquoi il reste 1/4 de ce corps. L'aldehyde [illegible]

ide d'argent passe à l'état d'acide aldehydique. D'après la les substitutions, 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par d'oxigène.

$$C^4 H^8 + 2 O$$
$$- \quad H^2 + O$$

Acide aldehydique $C^4 H^6 \quad O^2$

formule exprime la composition, non de l'acide aldehydique, lle de l'acide acétique. Pour expliquer la formation du pre- faut admettre que 2 atomes d'hydrogène soient enlevés *sans tion.* Ainsi, ou la composition de cet acide, admise aujour- est inexacte, ou la loi de M. Dumas n'est pas vraie, et doit ne modification.

prouvé dans ce qui précède que la formation de l'acide acé- t en contradiction ouverte avec la théorie que l'éther est l'hy- u gaz oléfiant.

prouvé en outre que toutes les règles de substitutions de mas sont fondées sur des expériences inexactes et contraires ts les mieux établis. J'ai montré que la nouvelle théorie d'a- quelle l'éther est un oxide $C^4 H^{10} O$ *explique tous les change- u'il éprouve d'une manière parfaitement satisfaisante.*

vient donc que M. Dumas ait pu rester aussi long-temps fas- une erreur si peu concevable?

e le cacherai pas aux chimistes. Cela vient de ce qu'il a pris le absolu que gardaient les chimistes pour une reconnaissance de ses lois fondamentales; de ce qu'il n'a pas jugés dignes tion les faits en opposition à sa théorie; de ce qu'il a trouvé commode de mettre en doute leur exactitude, que de prouver xactitude par la voie de l'expérience, ou d'en essayer une ex- n.

connais toute l'utilité des hypothèses et des théories dans les ches de chimie organique: nous sommes obligés tous les jours s laboratoires de nous créer des théories; nous ne pouvons n pas sans elles; les expériences les abattent ou les fortifient; ous nous gardons bien de parler, dans nos mémoires, des es- ui nous ont conduits à la vérité.

s vivons à l'époque du développement de la chimie organique;

De l'Action de l'Iode sur les bases salifiables organiques;

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences

PAR M. PELLETIER.

Ce mémoire que je soumets au jugement de l'académie, est la première partie d'un travail qui a pour but de remplir une lacune qui existe dans l'histoire de la science.

L'action que les corps *dits halogènes* exercent sur les bases salifiables organiques, n'est pas encore connue. On ignore si ces corps peuvent se combiner aux alcalis végétaux, ou s'ils exercent sur eux une *action élémentaire* qui change leur composition. Sous l'influence des bases salifiables, l'iode, le brôme, le chlore donnent-ils lieu à des iodates et des iodures, des brômates et des brômures, des chlorates ou des chlorures? Existe-t-il des iodites, des brômites et des chlorites, ou bien la base organique est-elle décomposée, et dans ce cas y a-t-il

---

elle n'a fait que ses premiers pas, et nous sommes loin encore de pouvoir faire rentrer tous les faits dans les lois générales et embrasser leur ensemble dans une théorie conséquente. Nous devons être tout prêts à échanger, à chaque moment, les hypothèses admises contre des théories meilleures.

En terminant cette note, j'ai à déclarer qu'elle a été écrite après le départ de mon ami M. Pelouze, et sans qu'il en ait eu la moindre connaissance. J'ignore même s'il partage mes opinions dont seul je dois porter la responsabilité.

JUSTUS LIEBIG.

substitution du chlore, du brôme et de l'iode à l'hydrogène? tels sont les points principaux sur lesquels ce travail est destiné à jeter quelque jour. Je me propose de le diviser en trois parties. Dans la première, qui fait le sujet de ce mémoire, je traite de l'action de l'iode sur les bases salifiables organiques en y rattachant quelques observations sur les iodates et les hydriodates encore peu connues dans leurs propriétés et leur composition. Dans un second mémoire, je me propose de traiter de l'action du brôme, et je terminerai par celle beaucoup plus compliquée que présente le chlore; tel est le plan que je me suis tracé.

Quoique mon intention fût de traiter la question sous un point de vue général, j'ai senti qu'il était nécessaire, pour arriver à quelques conclusions, d'examiner quelques cas particuliers; ce n'est qu'en comparant entre elles un certain nombre d'observations, ce n'est qu'en groupant des faits nombreux par séries d'analogues, que l'on peut raisonnablement espérer de pouvoir établir des théories satisfaisantes.

Action de l'Iode sur la Strychnine.

Ce n'est pas au hasard que j'ai agi en m'occupant d'abord de l'action de l'iode sur la strychnine; cette base peut être considérée jusqu'ici comme le type des alcalis végétaux. Lorsque nous en fîmes la découverte, M. Caventou et moi, nous nous attachâmes à déterminer ses propriétés chimiques avec un soin tout particulier; M. Liebig a depuis établi avec une rare sagacité son poids atomique et sa capacité de saturation; son

insolubilité, la facilité avec laquelle elle forme des combinaisons définies et des sels cristallisables, tout semblait donc l'indiquer comme devant servir de premier jalon.

La strychnine broyée avec la moitié de son poids d'iode, a pris une couleur rouge brunâtre ; on a ajouté de l'eau distillée et l'on a continué de broyer la matière; la liqueur filtrée était incolore, elle n'était ni acide, ni alcaline, et ne retenait que des traces d'iode et de strychnine.

La matière restée sur le filtre a été traitée par l'eau bouillante, l'eau s'est légèrement colorée en rose ; filtrée et évaporée, elle a donné un très léger résidu sur lequel nous reviendrons bientôt.

La matière brune insoluble dans l'eau a été soumise à l'action de l'alcool bouillant ; elle s'est entièrement dissoute, la liqueur était d'un jaune orangé : par le refroidissement il s'en est déposé une grande quantité de petits cristaux lamelleux d'un jaune orangé, ayant l'apparence de l'or musif.

La liqueur évaporée aux deux tiers a encore laissé déposer des cristaux semblables ; on a évaporé de nouveau, toujours les même cristaux se sont montrés ; cependant, tout à la fin de l'opération, on a obtenu des cristaux blancs aiguillés qu'on a reconnu être de l'hydriodate de strychnine. C'est ici le cas de dire, pour n'avoir plus à y revenir, que le résidu cristallin provenant de l'action de l'eau bouillante sur la strychnine broyée avec l'iode, était de même nature que celui qui nous occupe, seulement l'hydriodate de strychnine y était en proportion beaucoup plus faible.

On peut directement obtenir ces deux espèces de cris-

taux, en traitant directement par l'alcool un mélange d'iode et de strychnine.

La *matière micacée* colorée, obtenue par l'action de l'iode sur la strychnine, présente les caractères suivans.

Elle est insoluble dans l'eau froide et excessivement peu dans l'eau bouillante; elle est peu soluble dans l'alcool portant 40 degrés Cartier, son meilleur dissolvant est l'alcool à 36° au degré de l'ébullition. Par le refroidissement elle se précipite en grande partie en paillettes micacées; l'éther sulfurique ne la dissout point.

Sa saveur est d'abord peu sensible, ce n'est qu'au bout d'un certain temps que l'amertume se développe avec un peu d'astringence. Elle est infusible à la température de l'eau bouillante et à toute température inférieure à celle où elle entre en décomposition; chauffée sur une lame de platine, elle se ramollit, se boursouffle, laisse dégager de l'iode et se charbonne presque aussitôt en répandant l'odeur propre aux bases salifiables organiques que l'on décompose par le feu.

Les acides ont sur cette matière une action différente selon leur nature et leur degré de concentration. En général lorsqu'ils sont très étendus ils n'ont à froid aucune action sensible; par une ébullition long-temps prolongée, ils mettent de l'iode à nu et se chargent de strychnine que l'on peut précipiter par l'ammoniaque.

L'acide nitrique concentré sépare, même à froid, de l'iode en détruisant ou altérant la matière organique: l'acide sulfurique concentré produit le même effet, mais avec moins d'énergie. L'acide chlorhydrique concentré n'a à froid aucune action sur la matière micacée; à

chaud il en sépare de l'iode et se charge de strychnine.

L'ammoniaque n'a d'action sur la matière micacée ni à froid, ni à chaud, la potasse et la soude ne l'attaquent qu'à l'aide de la chaleur; un peu de strychnine est mise à nu, et l'on retrouve dans la liqueur de l'iodure de potassium ou de sodium.

En faisant agir successivement sur la matière micacée des solutions alcalines et des solutions acides, on finit par la décomposer entièrement; c'est un moyen sinon d'en faire l'analyse quantitative, du moins de déterminer la nature de ses élémens; d'après ce qui précède nous pouvons donc regarder la matière micacée comme un iodure de strychnine. Il restait à déterminer les proportions dans lesquelles l'iode et la strychnine s'unissent pour le constituer.

A cet effet j'ai profité de l'action que le nitrate d'argent exerce sur l'iodure de strychnine, action rapide, même à froid, et qui donne lieu à la formation d'un iodure d'argent qui se précipite, tandis que la strychnine altérée (comme nous le prouverons plus tard) reste dans la liqueur unie à l'acide nitrique.

0gr,74 d'iodure de strychnine, desséchés dans le vide, ainsi traités par le nitrate d'argent, ont donné 0,497 d'iodure d'argent représentant 0,262 d'iode, d'où il suit que 100 d'iodure de strychnine contiennent 35,50 d'iode.

Dans une seconde analyse 1,440 d'iodure de strychnine provenant d'une autre opération, ont donné 0,920 d'iodure d'argent, ce qui correspond à 0,495 d'iode ou 34,30 d'iode pour 100 d'iodure de strychnine.

Ayant déterminé l'iode dans l'iodure de strychnine, je pouvais avoir par soustraction la quantité de strych-

nine et établir ainsi le rapport d'après la deuxième analyse; mais j'ai pensé qu'il serait plus satisfaisant de déterminer à priori la quantité de strychnine. Or, comme il est impossible, en traitant successivement l'iodure par les acides et les alcalis, de retirer toute la strychnine sans perte ni altération, j'ai eu recours pour l'évaluer à la combustion par le deutoxide de cuivre.

0,512 d'iodure de strychnine ont donné, acide carbonique 0,93; cette quantité d'acide carbonique correspond à 0,257 de carbone; 100 parties d'iodure de strychnine auraient donc donné 54,101 de carbone. Or la strychnine contenant carbone 77,20 pour 100, les 54,101 de carbone représentent 67,48 de strychnine. Ce léger excès de carbone pouvant provenir d'un peu de strychnine libre, contenue dans l'iodure, on est autorisé à regarder l'iodure de strychnine comme formé de

2 at. iode	1579,50	34,70
1 at. strychnine ..	2969,80	65,30
	4549,30	100,00

Si nous remarquons que l'iode s'unit le plus généralement aux métaux dans le rapport de deux atomes contre un de métal, nous serons amenés à considérer l'iodure de strychnine comme un protoiodure représenté par la formule $St\ I^2$. Mais dès lors on serait peut être conduit à considérer la strychnine comme jouant ici le rôle d'un radical métallique. Nous n'insisterons pas davantage sur cette considération qu'on pourra plus tard apprécier.

L'iodure de strychnine formé de deux atomes d'iode et d'un atome de strychnine, étant supposé converti en

iodate par la quantité d'oxigène nécessaire pour porter l'iode à l'état d'acide iodique, devrait donner un iodate représenté par la formule suivante :

$$I^2 O^5 + St,$$

1 at. acide iodique..	2079,50	41,18
1 at. strychnine....	2969,50	58,82

Il nous a semblé curieux de former cet iodate et d'en faire l'analyse directe pour la comparer à la formule que donnait la théorie ; en conséquence, sur de la strychnine réduite en poudre très fine et délayée dans de l'eau tiède, j'ai versé de l'acide iodique en solution assez étendue, en ayant soin de ne pas en mettre un excès pour ne pas former d'iodate acide, la liqueur filtrée bouillante et mise à évaporer, a fourni des cristaux nacrés en aiguilles aplaties.

Il faut, en préparant ce sel, bien éviter de mettre un excès d'acide ; on aurait sans cette précaution un iodate acide, presque toujours coloré en rouge par suite d'une réaction que l'acide iodique exerce sur la strychnine, comme déjà Sérullas l'a fait observer. On peut aussi préparer l'iodate de strychnine en décomposant l'iodate de baryte par le sulfate neutre de strychnine ; par ce moyen, j'ai obtenu des cristaux en longues aiguilles ayant l'aspect que présente le cyanure de mercure.

L'analyse de l'iodate de strychnine et en général celle des iodates organiques présente beaucoup de difficulté ; je vais donc décrire avec quelques détails la méthode que j'ai suivie.

L'iodate de strychnine a été dissous dans suffisante

quantité d'eau et décomposé par un excès de potasse. La liqueur sans être filtrée a été évaporée dans la capsule qui la contenait; il y est resté l'iodate de potasse, un excès de potasse et la strychnine mise à nue; la strychnine a été détruite par la calcination, en ayant soin d'ajouter dans la capsule un peu de nitrate de potasse pour brûler le carbone; l'iodure de potassium a été redissous dans de l'eau et précipité par le nitrate d'argent; le précipité, toujours dans la même capsule, a été lavé par de l'acide nitrique étendu pour enlever l'oxide d'argent et laisser l'iodure métallique. Je ferai ici remarquer qu'il faut bien se garder de saturer par l'acide nitrique l'excès de potasse, avant d'ajouter le nitrate d'argent, parce que l'on dégagerait toujours une certaine quantité d'iode, d'où résulterait une perte dans l'analyse. Cette action de l'acide nitrique sur l'iodure de potassium est telle qu'il se dégage de l'iode avant même que tout l'excès d'alcali ne soit saturé.

0,176 d'iodate de strychnine ont donné 0,106 d'iodure d'argent. Si d'après ces données on calcule la quantité d'acide iodique contenue dans 100 parties d'iodate de strychnine, on trouve 42,72 (1), c'est-à-dire un peu plus que ne l'avait indiqué le calcul; mais cette légère différence qui provient, comme nous nous en sommes aperçus, de quelques traces de chlorure de sodium contenues dans le salpêtre employé, ne peut influer en rien sur l'accord évident qui existe entre l'analyse directe et

(1) L'iodure d'argent contient 53,89 d'iode pour 100; 0,106 contiendront 0,0571, et 100 d'iodate de strychnine contiendront 32,45 d'iode ou 42,72 d'acide.

l'analyse calculée ; néanmoins, pour plus d'exactitude, nous avons encore ici cherché à déterminer les proportions de la base par expérience ; à cet effet, j'ai brûlé par le deutoxide de cuivre 0,33 d'iodate de strychnine, cette quantité a fourni 0,552 d'acide carbonique représentant 0,1526 de carbone ; 100 d'iodate auraient donc donné 46,24 de carbone équivalent à 59,89 de strychnine, cette base contenant 77,20 de carbone d'après M. Liebig.

Établissant en centièmes la composition de l'iodate de strychnine, d'après les données fournies par ces expériences, nous avons

Acide iodique....	42,72	41,64
Strychnine......	59,89	58,36
	102,61	100,00

Ce qui rentre tout-à-fait dans la composition établie précédemment par le calcul théorique, et démontre que l'iodate de strychnine est un sel neutre, formé d'un atome d'acide iodique et d'un atome de strychnine.

Hydriodate de strychnine.

L'histoire de l'hydriodate de strychnine se lie avec celle de l'iodure ; je vais dire quelques mots sur ce sel encore peu connu.

L'hydriodate de strychnine et les autres sels que l'on peut obtenir en unissant l'acide hydriodique avec les alcaloïdes, n'ont pas, que je sache, été encore décrits ni examinés dans leur constitution. L'acide hydriodique forme avec la strychnine un sel peu soluble que l'o

obtient soit en unissant directement l'acide hydriodique avec la strychnine, soit en décomposant un sel soluble de strychnine par un hydriodate alcalin. Ce sel est blanc, formé de petites lames ou aiguilles aplaties qui s'appliquent les unes sur les autres; quoiqu'il soit peu soluble dans l'eau froide, sa saveur est très amère, il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Il n'exerce aucune réaction sur le papier de tournesol.

Sans m'arrêter plus long-temps sur les propriétés de l'hydriodate de strychnine, propriétés qu'on peut prévoir par la nature de ses élémens, je passerai de suite à l'exposé des recherches que j'ai faites pour établir le rapport de l'acide et de la base.

1,139 d'hydriodate de strychnine, privé de toute eau hygrométrique par la dessiccation dans le vide, et traité par le nitrate d'argent, ont donné 0,552 d'iodure d'argent. En calculant, d'après cette donnée, la quantité d'acide hydriodique que renferment 100 parties d'hydriodate de strychnine, on trouve 26,31.

Si l'on considère que l'hydriodate de strychnine ne s'effleurit point, perd à peine de son poids dans le vide et ne s'y déforme pas, que dès lors on peut le regarder comme privé d'eau de cristallisation, cette expérience suffit pour établir la proportion de ses élémens. Cependant j'ai cherché à établir la quantité de strychnine par voie directe. En traitant 100 parties d'hydriodate de strychnine par un alcali, j'ai obtenu 67 parties de strychnine, moyennes de plusieurs expériences; mais ici il y a une perte assez forte, que j'attribue à une certaine quantité de strychnine retenue en dissolution peut-être à la faveur d'un léger excès d'alcali. Toutefois, pour être

bien certain que c'est bien là la cause du déficit et
ne doit pas être attribuée à une certaine quantité
de cristallisation qu'on pourrait supposer existe
le sel et n'avoir pas été enlevée par la dessiccation
cherché à déterminer la quantité de strychnine p
nalyse élémentaire.

0,51 d'hydriodate de strychnine, desséchés d
vide, ont fourni 1,03 d'acide carbonique corresp
à 0,2847 de carbone; 100 d'hydriodate de stry
auraient donc donné 55,825 de carbone, représ
72,30 de strychnine.

Nous aurions donc pour la composition de l'h
date de strychnine :

Acide hydriodique.....	26,31
Strychnine...........	72,30
	98,61

Cette analyse, malgré la perte de 1,39 provenan
demment d'un peu d'iode et d'acide carbonique
seront échappés, permet de considérer l'hydrio
strychnine comme un sel sesquibasique dont la
position est :

Acide hydriodique, 1 at....	= 1591,98	26
Strychnine, 1 at.	= 4454,70	7
	6046,68	10

Quant à l'hydriodate neutre, je ne suis pas p
à l'obtenir. Tout porte à croire que s'il existe en
tion, il abandonne, au moment de la cristallisation
certaine quantité d'acide pour se constituer dans

plus favorable à la cristallisation ; l'hydriodate neutre du reste serait formé de :

Acide hydriodique, 1 at....	=	1591,98	34,85
Strychnine, 1 at..........	=	2969,80	65,15
		4561,78	100,00

Cette considération hypothétique nous amène à parler d'une réaction bien singulière et qui jette un grand jour sur la théorie des iodures organiques.

Si l'on verse une solution d'iodate neutre de strychnine dans une solution d'hydriodate de la même base, il ne se fait aucune décomposition apparente ; mais si à l'iodate neutre on substitue un iodate acide, ou de l'acide iodique, aussitôt il se fait un précipité brun, formé d'iodure de strychnine et d'iode libre. En faisant macérer ce précipité dans une solution de bicarbonate potassique, l'excès d'iode se dissout et l'iodure prend alors la couleur jaune orangé qui lui est propre, et dès lors résiste à l'action du bicarbonate de potasse.

Il est facile de se rendre compte de cette réaction, en considérant l'hydriodate neutre de strychnine, comme formé d'un atome de strychnine et d'un atome d'acide hydriodique, contenant lui-même deux atomes d'iode et deux atomes d'hydrogène. — Pour décomposer un atome d'acide iodique, il faudra cinq atomes d'hydriodate de strychnine, soit :

$$I^2 + O^5 + H^{10} + I^{10} + St^5.$$

Retranchant $O^5 + H^{10}$ qui forment de l'eau, il restera

$$I^2 + (I^{10} + St^5),$$

C'est-à-dire qu'il restera un iodure de strychnine, plus deux atomes d'iode provenant de l'acide iodique.

Si dans un mélange d'iodate neutre de strychnine et d'hydriodate soit neutre, soit sesquibasique, on ajoute un acide libre, aussitôt il se forme un précipité brun, formé d'iodure de strychnine et d'iode libre : ce qui précède explique cette réaction.

De l'action de l'Iode sur la Brucine.

Par contact avec l'iode la brucine prend presque constamment une couleur jaune brunâtre ; chauffée avec de l'eau, le mélange donne lieu d'abord à un dégagement d'iode, la matière se ramollit comme une substance résineuse, sans cependant entrer en pleine fusion ; par le refroidissement elle devient cassante. L'eau filtrée et évaporée laisse une matière brune analogue, avec quelques traces de cristaux bruns.

En remplaçant l'eau par de l'alcool à 36°, on dissout à chaud toute la masse ; par le refroidissement il se sépare une matière qui, recueillie sur un filtre, se présente sous l'aspect d'une poudre brune très légère. L'eau-mère alcoolique, évaporée lentement, fournit encore de la matière brune, mais sur la fin de l'évaporation on obtient des cristaux transparens en prismes quadrilatéraux. Ces cristaux sont de l'hydriodate de brucine.

La formation de l'hydriodate de brucine paraît provenir de la réaction de l'iode sur l'alcool, réaction bien connue et qui produit toujours de l'acide hydriodique. En effet, quand on agit avec de l'eau, il se forme égale-

nt une matière brune ; mais dans ce cas, on n'a que
traces d'hydriodate.

La matière brune, soumise à l'examen, a été reconnue
e un iodure de brucine. Il se comporte avec les agens
miques, comme l'iodure de strychnine que nous avons
à examiné, en tenant compte des différences que doit
porter le changement de base ; ainsi traité par les
les minéraux dilués et à chaud, ce sont des sels de
icine qu'il fournit. Avec l'acide nitrique concentré,
détermine l'apparition de cette belle couleur rouge
caractérise la brucine.

Mais une chose digne de remarque, c'est que cet iodure
st pas, comme celui de strychnine, un protoiodure
mé de deux atomes d'iode contre un atome de bru-
e, mais un bi-iodure correspondant à l'iodate acide et
mé de quatre atomes d'iode et d'un atome de brucine.
effet, 1gr,635 de cet iodure, traité par le nitrate d'ar-
it, ont produit 1,385 d'iodure d'argent correspondant
0,745 d'iode, d'où il est facile de voir que l'iodure
lysé est formé de :

Iode.............	45,717
Brucine.........	54,285

is le poids atomique de la brucine étant de 3447,66,
us avons :

4 at. d'iode........	=	3159,00	47,51
1 at. brucine......	=	3447,66	52,19
		6606,66	99,70

L'analyse directe nous a donné un peu moins d'iode,

mais dans l'analyse de l'iodure par le nitrate d'argent il y a toujours un peu d'iode qui se dégage.

Dans le cours de cette analyse j'ai fait une remarque de nature à fixer l'attention ; on sait que la brucine ne prend une couleur rouge avec l'acide nitrique, que lorsque celui-ci est concentré. Dans le cas contraire, il se forme un nitrate neutre ou un nitrate acide de brucine incolore. Ici, au moment où la solution du nitrate d'argent parfaitement neutre et étendue d'eau touche l'iodure de brucine, la couleur rouge se manifeste. Je crois devoir attribuer ce phénomène à l'oxigène de l'oxide d'argent, oxigène qui ne se dégageant pas, doit se porter sur la brucine au moment où l'argent se réduit pour se porter sur l'iode.

L'iodure de brucine, obtenu par l'action directe de l'iode en excès sur la brucine, étant comme on vient de voir un bi-iodure de brucine, il était curieux de rechercher l'iodure simple ; je suis parvenu à l'obtenir en versant dans une solution alcoolique de brucine, de la teinture d'iode, de manière à ne pas mettre assez d'iode pour constituer le bi-iodure et en agissant à froid. Dans ce cas, il se précipite une poudre jaune orangé qui est l'iodure simple de brucine ; l'iodure a deux atomes d'iode. En effet, 1,035 de cet iodure, ont produit 0,64 d'iodure d'argent ; l'iodure calculé d'après cette donnée est composé de :

Iode	33,32
Brucine	66,68

La théorie donnerait :

Iode, 2 at.........	1579,50	31,39
Brucine, 1 at......	3447,66	68,61
	5027,16	100,00

Il convient d'adopter ces proportions, l'iodure analysé pouvant contenir quelques traces de bi-iodure.

Iodate de brucine.

L'acide iodique peut s'unir directement avec la brucine. Sérullas a signalé cette combinaison, mais il n'en dit que ce peu de mots : « La brucine s'unit à l'acide « iodique, mais on n'obtient pas de cristaux distincts. « La liqueur se colore en rouge. Si on aperçoit de petits « cristaux aciculaires qui se forment d'abord, ils sont « dus à de la magnésie qui forme un iodate peu soluble. « L'acide nitrique colore en rouge l'iodate de brucine. »

Mes observations n'étant pas ici tout-à-fait d'accord avec celle de Sérullas, je dois les relater. La brucine peut s'unir à l'acide iodique sans réaction. Si la solution de l'acide iodique est en excès, il y a bien apparition de couleur rouge; mais hors ce cas, il n'y a manifestation d'aucune couleur. L'iodate neutre ne peut exister qu'en solution; par évaporation et repos de la solution d'iodate neutre, l'on obtient deux sels : l'un opaque et soyeux, l'autre transparent, dur et en prismes à quatre pans. Le premier est avec excès de base et ramène fortement au bleu le papier de tournesol rougi par un acide; le second est acide et rougit le papier bleu de tournesol. L'iodate basique a tellement de tendance à se former, qu'on

l'obtient souvent en mettant à cristalliser une soluti d'iodate légèrement acide.

Hydriodate de brucine.

Ce sel, que l'on peut obtenir en traitant directem la brucine par de l'acide hydriodique, diffère par s apparence de l'hydriodate de strychnine; il se prése en cristaux transparens; ce sont des lames carrées des prismes à quatre pans très courts. Quoique peu s luble dans l'eau froide, il l'est plus que l'hydriodate strychnine. Il se dissout en plus grande proportion d l'eau chaude que dans l'eau froide, et cristallise par refr dissement. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'e On peut préparer l'hydriodate de brucine par dou décomposition, par exemple, en versant de l'hydriod de potasse dans du sulfate de brucine.

L'hydriodate de brucine cristallisé était-il un sel ba que, ou plutôt sesquibasique, comme celui de stry nine? Pour m'en assurer, j'ai procédé à son analyse à cet effet j'ai suivi la méthode que j'avais emplo dans l'analyse de l'hydriodate de strychnine.

1,027 d'hydriodate de brucine séché dans le vide donné 0,448 d'iodure d'argent; 0,5 d'hydriodate fourni par la combustion 0,983 d'acide carbonique. d'après ces données, on calcule, d'une part, la quan d'acide hydriodique contenue dans 100 parties d'hyd date, et de l'autre, la quantité de base, on trouve :

Acide hydriodique....	23,69
Brucine............	76,59
	100,28

On peut donc considérer ce sel comme formé de :

Brucine, 1 ½ at........... =	5171,49	76,47
Acide hydriodique, 1 at... =	1591,98	23,53
	6763,47	100,00

Les phénomènes que nous avons observés en traitant l'hydriodate de strychnine par l'acide iodique, ou en ajoutant un acide dans un mélange d'iodate et d'hydriodate, se répètent avec l'hydriodate et l'iodate de brucine. Il se fait sur-le-champ un précipité brun. Ce précipité est un bi-iodure de brucine avec excès d'iode qu'on peut aussi enlever par le bicarbonate de potasse. On exprime sa formation par la formule suivante :

$$(Io^4 + O^{10}) + (H^{20} + Io^{20}) + B^5 = Io^4 + (O^{10}\ H^{20}) + (Io^{20} + B^5).$$

Action de l'iode sur la Cinchonine.

L'iode s'unit à la cinchonine et forme un iodure. Pour l'obtenir, le procédé qu'il faut suivre consiste à broyer la cinchonine avec la moitié de son poids environ d'iode et à traiter ce produit par l'alcool à 36°; tout se dissout par l'évaporation spontanée. On obtient l'iodure de cinchonine en plaques de couleur safranée. L'iodure se sépare avant que toute la liqueur ne soit évaporée. Sur la

fin de l'évaporation, il se dépose des cristaux ayant la forme de champignons. Ces cristaux sont de l'hydriodate de cinchonine. En traitant le tout par l'eau bouillante, l'hydriodate se dissout et il se sépare de l'iodure qui reste fondu.

L'iodure de cinchonine en masse est d'un jaune safrané très foncé; en poudre, sa couleur est plus claire, sa saveur est légèrement amère. Chauffé, il se ramollit à 25°; mais il n'entre en pleine fusion qu'à 80°. Il est insoluble dans l'eau froide, très peu dans l'eau bouillante. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. On parvient à le décomposer en faisant successivement agir sur lui des solutions acides et alcalines.

Son analyse a été faite par le nitrate d'argent, mais elle présente quelque difficulté. Il ne faut pas agir à chaud au commencement de l'évaporation, parce que l'iodure se fond et résiste; mais en agissant d'abord à froid avec la précaution d'ajouter un peu d'acide nitrique, on parvient à opérer la décomposition complète, mais la cinchonine est altérée comme dans le cas précédent. Ici la couleur devient jaune.

1g,36 ont donné 0,729 d'iodure d'argent. D'où il suit que l'iodure de cinchonine est formé de :

Iode	28,87
Cinchonine	71,13
	100,00

Ce iodure correspond à celui qui résulterait de la combinaison d'un atome d'iode et d'un atome de cinchonine. Soit :

Iode, 1 at.	789,75	28,90
Cinchonine, 1 at...	1942,05	71,10
		100,00

L'iodate neutre de cinchonine, calculé d'après l'analyse de l'iodure, serait formé de 1 atome de cinchonine et de 1/2 atome d'acide iodique :

$\frac{1}{2}$ at. acide iodique......	1039,75	34,86
1 at. cinchonine.........	1942,05	65,14
	2981,80	100,00

Or, nous avons une analyse de l'iodate de cinchonine par Sérullas ; c'est le seul iodate dont il ait fait l'analyse directe. Voici ses résultats, qui concordent entièrement avec les nôtres :

Acide iodique........	33,85
Cinchonine.........	65,15
	99,00

Nous n'avons rien à ajouter à la description que Sérullas a donnée de l'iodate de cinchonine, si ce n'est qu'il est très soluble dans l'eau : cette grande solubilité d'un sel insoluble dans l'alcool est remarquable.

L'acide hydriodique s'unit très bien à la cinchonine. L'hydriodate de cinchonine est un sel qui cristallise en aiguilles transparentes déliées et d'un éclat nacré. Ce sel est peu soluble à froid, plus soluble à chaud, et cristallise par refroidissement. Sa saveur est d'abord peu sensible ; mais elle se développe au bout de quelques instans ; elle est amère et comme métallique. L'hydriodate

et l'iodate neutre de cinchonine peuvent rester quelque temps ensemble sans se décomposer. Cependant, à la longue, et surtout lorsque les liqueurs sont concentrées, il se fait un dépôt d'iodure ; la décomposition se fait, au contraire, très rapidement sous l'influence d'un acide; l'iodure, contient un excès d'iode libre comme dans les cas analogues que nous avons déjà relatés.

Action de l'iode sur la quinine.

L'iode se comporte avec la quinine comme avec la cinchonine. Il est même très difficile de distinguer l'iodure de quinine de l'iodure de cinchonine : même aspect, même couleur, même saveur, même fusibilité, ou du moins différences si légères entre les propriétés de ces deux iodures que pour les distinguer entre eux, il faut avoir recours à l'extraction de la base.

L'iodure de quinine a été soumis à l'analyse, je l'ai trouvé formé de :

Iode.............	30,31
Quinine..........	69,69
	100,00

Mais j'ai tout lieu de croire que l'iodure analysé retenait un peu d'iode en excès : il n'en est pas de ces iodures, qui se présentent sous forme résinoïde, comme de celui de strychnine qui cristallise ; il est très difficile de les avoir exempts de tout mélange d'un excès d'iode ou de base. Je crois donc, en m'appuyant sur l'analogie qu'il présente avec celui de cinchonine, et même sur l'analyse

que je viens de rapporter, pouvoir le regarder comme formé de :

Iode, 1 at.	789,75	27,75
Quinine, 1 at.	2055,53	72,25
	2845,28	100,00

L'acide iodique s'unit à la quinine comme l'a vu Sérullas. J'ai remarqué que l'iodate de quinine était, à l'état neutre, beaucoup moins soluble que celui de cinchonine. Je n'en ai pas fait l'analyse directe ; mais on peut établir sa composition d'après celle de l'iodure ; soit :

Acide iodique, ½ at.	1039,75	33,59
Quinine, 1 at.	2055,53	66,41
	3095,28	100,00

L'hydriodate de quinine qu'on peut obtenir soit par union directe, soit par double décomposition, est encore moins soluble que celui de cinchonine. Ses cristaux sont plus déliés, moins transparens ; ils tendent à se grouper en mamelons.

Action de l'iode sur la morphine.

L'iode exerce sur la morphine une action beaucoup plus compliquée que sur les autres alcaloïdes. Si l'on triture de la morphine avec un quart de son poids d'iode sec, la matière devient d'un brun rougeâtre, et l'odeur de l'iode ne se fait plus sentir ; mais si l'on abandonne la masse pendant quelques heures, sa couleur change, passe au brun violacé et même au noir : en même temps

l'odeur de l'iode se reproduit. Les choses se passent comme si l'iode après s'être combiné à la morphine s'en séparait au bout d'un certain temps.

La morphine broyée avec moitié de son poids d'iode a présenté les mêmes phénomènes : la réaction s'est seulement montrée plus promptement que dans la première expérience. Le produit traité par l'eau froide ne s'est pas dissout ; mais il s'est dissout dans l'eau bouillante ajoutée en assez grande quantité. Les liqueurs étaient acides quand on avait employé une demi-partie d'iode : quand on avait mis l'iode en moindre proportion elles étaient neutres ; mais elles contenaient en dissolution beaucoup d'hydriodate de morphine. Cette manifestation d'acidité et cette formation d'acide hydriodique est ici remarquable, puisqu'avec les autres alcaloïdes organiques la réaction acide ne se produit pas.

Un mélange de parties égales d'iode et de morphine traité par l'alcool s'est entièrement dissout par l'ébullition. La liqueur était acide, et par évaporation spontanée elle a donné une matière d'un rouge brun qui se déposait à mesure que l'alcool se dissipait. Sur la fin, il est resté une liqueur aqueuse peu colorée, qui, décantée et mise à évaporer dans un autre vase, a donné des cristaux d'hydriodate de morphine fortement colorés par la même substance.

Quelle est la nature de la substance rouge-brune : est-ce de l'iodure de morphine comme on serait naturellement porté à le penser d'après les faits déjà connus. Pour m'en assurer, j'ai traité la matière par des solutions faibles acides et alcalines ; mais cette matière insoluble à froid se dissolvait à chaud et se précipitait par le refroi

dissement. Les liqueurs filtrées ne présentaient que des traces de morphine.

Obligé de renoncer à ce moyen, j'ai eu recours à des procédés plus compliqués. J'ai employé successivement des métaux, des oxides et des sels métalliques. Jamais je n'ai pu obtenir de morphine lorsque l'iode avait été employé en suffisante quantité.

Dans une autre expérience, j'ai traité la matière brune préalablement réduite en poudre fine et délayée dans de l'eau, par un fort courant d'hydrogène sulfuré. Mon but était de convertir l'iode en acide hydriodique et d'obtenir un hydriodate dont on pourrait aisément retirer la morphine ou la substance qui la remplacerait. La matière s'est, en effet, dissoute en grande partie. Filtrée, la liqueur était incolore, claire et transparente; on y a alors ajouté de l'ammoniaque pour enlever l'acide hydriodique; aussitôt elle s'est colorée en rouge sale. Le précipité qui s'est formé était très léger, ne correspondant nullement à la quantité de morphine employée, et ne présentant que des traces de cette substance; mais les liqueurs contenaient une matière organique.

Si au lieu de traiter de suite la liqueur par un alcali, on la concentre par la chaleur en chassant l'hydrogène sulfuré, il se reproduit une matière brune semblable à celle qui avait été soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré. Il paraît donc que sous la triple influence de l'air, de la chaleur et de la matière organique, l'acide hydriodique repasse à l'état d'iode pour s'unir de nouveau à cette matière (morphine altérée) et se précipiter de nouveau avec elle.

Si dans une solution d'hydriodate de morphine (car

on peut faire ce sel directement), on fait passer du chlore en ayant soin de ne pas en mettre en excès, il se fait aussitôt un précipité d'un jaune rougeâtre très léger et très volumineux ; mais au bout de quelques instans le précipité devient noir, diminue considérablement de volume et il se sépare de l'iode en abondance. L'iode se manifeste par sa couleur et son odeur. Les liqueurs filtrées sont incolores ; mais par l'évaporation elles se colorent en jaune, et il se dégage de l'acide hydrochlorique. Si l'on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur, il se fait un précipité extrêmement léger qui ne contient que des traces de morphine. La matière organique reste dans la liqueur qui devient d'un rouge brun par son exposition à l'air.

L'action de l'iode sur la morphine n'est point paralysée par la présence d'un acide. Si dans une solution de sulfate de morphine on ajoute de l'iode et que l'on chauffe, la liqueur devient jaune rougeâtre, et, à moins que la masse du liquide ne soit trop forte, il se sépare par le refroidissement une matière brune rougeâtre qui a tous les caractères de celle obtenue par l'action directe de l'iode sur la morphine. Dans cette expérience, il y a de l'acide sulfurique mis à nu.

Qu'on réfléchisse à tous les phénomènes que nous venons de décrire ; qu'on les compare entre eux ; qu'on cherche à en tirer des inductions, et, si je ne me trompe, on sera conduit à conclure que si la morphine s'unit directement à l'iode, elle ne donne qu'une combinaison éphémère. On peut, en effet, regarder comme iodure de morphine la poudre jaune-orangée qui se forme d'abord en triturant de l'iode avec la morphine avant que la

réaction n'ait eu lieu et celle obtenue en ajoutant du chlore dans de l'hydriodate de morphine. Mais cet iodure ne peut se maintenir que quelques instans. Quant à la matière rouge-brunâtre qui lui succède, c'est bien une combinaison d'iode avec une matière organique tout autre que la morphine ; les expériences que nous venons de relater le prouvent complétement. Mais si, par abstraction, nous considérons encore cette combinaison comme un iodure de morphine dans lequel la morphine serait en sa propre nature, quoiqu'on ne puisse les séparer sans l'altérer, on devra, en déterminant l'iode par les procédés connus, et en évaluant la morphine par l'acide carbonique à l'aide de la combustion, tomber sur des nombres rationnels. Or, voici ce que nous indiquent ces analyses faites avec le même soin que les précédentes :

Iode (déterminé par le nitrate d'argent)......	35,34
Morphine (évaluée par la combustion)....	58,21
	93,55

On voit qu'il y a ici un manque de 6,45, ce qui est hors des limites de toute erreur possible. D'un autre côté, si nous calculons la composition théorique d'un iodure de morphine, nous tombons sur une des formules suivantes :

1 at. morphine.....	3600,32	82,02
1 at. d'iode........	789,75	17,98
	4390,07	100,00

1 at. morphine.....	3600,32	69,50
2 at. iode.........	1579,50	30,50
	5179,82	100,00

1 at. morphine.....	3600,32	53,26
4 at. iode.........	3159,00	46,74
	6759,32	100,00

Or, l'on voit que l'analyse directe dans laquelle nous avons trouvé 35,34 d'iode ne rentre dans aucune des seules formules qu'on puisse raisonnablement adopter.

Après avoir ainsi démontré que l'iode ne peut former avec la morphine une combinaison stable, qu'il agit sur elle élémentairement en lui enlevant de l'hydrogène, il restait à rechercher la matière qui se forme dans cette réaction et à l'isoler s'il était possible. Ici, je l'avoue, malgré de longues et nombreuses tentatives, je n'ai encore pu résoudre la question d'une manière satisfaisante, et je me suis décidé à attendre la fin des expériences que j'ai entreprises relativement à l'action que le chlore exerce sur la morphine. J'ai tout lieu d'espérer que je pourrai tomber sur quelques combinaisons définies qui me donneront des résultats plus satisfaisans et qui me permettront d'établir par analogie le mode d'action de l'iode que je ne puis résoudre complétement en ce moment. Je dois cependant, avant de fermer cet article, rapporter une expérience qui se rattache à la question.

Si l'on triture avec du mercure le produit de la réaction de l'iode sur la morphine en facilitant le contact par un peu d'alcool, la matière rouge brune perd presque en-

tièrement sa couleur, et le mercure est converti en proto-iodure. En traitant la masse par de l'alcool, on a des liqueurs qui n'ont plus la teinte rouge-orange, ou même brunâtre que la matière donnait à l'alcool, mais seulement une teinte légèrement ambrée, et par évaporation on obtient une matière de couleur fauve. Cette matière paraît d'abord insipide, mais bientôt elle développe une saveur chaude et persistante. Elle est insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante en dissout des quantités sensibles; les solutions filtrées bouillantes se troublent et deviennent laiteuses par le refroidissement. L'alcool agit comme l'eau. Sa force dissolvante est seulement plus grande. Malheureusement, la matière ne cristallise jamais dans ses solutions.

Cette substance est très soluble dans les liqueurs alcalines, même dans l'ammoniaque très faible, et il ne se sépare point de morphine pendant la dissolution. Elle est insoluble dans les acides : chauffée, elle se fond, puis se décompose en laissant dégager de l'ammoniaque, mais sans répandre de vapeurs d'iode. Cependant, traitée par le nitrate d'argent, elle donne beaucoup d'iodure d'argent.

Cette matière ne répandant nulle trace d'iode lorsqu'on la chauffe, ne rendant point l'amidon bleu et contenant cependant de l'iode, pouvait être considérée comme la substance produite par l'action de l'iode sur la morphine, et l'iode qu'elle contenait semblait entrer dans sa composition intime; dès lors je n'avais plus qu'à procéder à son analyse élémentaire, lorsque je me suis aperçu qu'elle contenait toujours et en proportion variable de l'iodure de mercure qu'on ne pouvait en séparer

que par des moyens qui déjà altéraient la matière organique elle-même.

Je terminerai ce qui, pour le moment, me reste à dire relativement à l'action de l'iode sur la morphine par quelques mots sur le mode d'agir de l'acide iodique mis en contact avec la morphine.

Sérullas a vu que l'acide iodique qui se combinait avec les autres bases salifiables organiques, réagissait élémentairement sur la morphine et ses sels; qu'au moment du contact, la matière devenait d'un jaune brun; que l'iode était mis en liberté, iode qui manifestait sa présence par son odeur et par son action sur l'amidon; qu'il se formait deux matières : l'une, rose, soluble dans l'eau; l'autre, jaune brunâtre, peu soluble. La matière jaune brunâtre est, selon Sérullas, une combinaison de morphine altérée avec de l'iode et de l'acide iodique : il ne s'explique pas sur la nature de la matière rose. Les faits signalés par Sérullas sont importans : l'action de l'iode sur la morphine donne un moyen excellent de reconnaître les plus petites traces de morphine, *et vice versâ*, de reconnaître l'iode à l'état d'acide iodique; j'ajouterai quelques observations à celles de ce savant chimiste.

Lorsque l'on met de l'acide iodique sur de la morphine, le premier effet consiste dans la réduction de l'acide iodique. L'oxigène de l'acide iodique se porte sur les élémens de la morphine, probablement sur de l'hydrogène. De là, formation de la matière rose, comme lorsqu'on traite de la morphine par de l'acide nitrique concentré. Mais dès que l'iode est mis à nu, s'il se trouve encore de la morphine libre, l'iode s'y unit pour former ensuite la matière brune orangée que nous avons

fait connaître. Si on traite de nouveau cette matière brune, soit celle provenant de l'action directe de l'iode sur la morphine ; si l'on traite, dis-je, cette matière par de l'acide iodique, elle est attaquée de nouveau, et il se reforme de la matière rose.

Cette explication des phénomènes qui accompagnent l'action de l'acide iodique sur la morphine n'avait pas été donnée par Sérullas, parce que ce chimiste ne s'était pas occupé de l'action directe de l'iode sur la morphine ; toutefois, la comparaison de la matière rouge provenant de l'action oxigénante de l'acide iodique sur la morphine, avec la matière rouge provenant d'une action analogue produite par l'acide nitrique, mérite d'être plus approfondie. Je compte m'en occuper ; mais ce serait m'écarter ici de l'objet de ce mémoire.

L'acide hydriodique s'unit directement avec la morphine et forme un sel blanc, soyeux, plus soluble que les hydriodates des autres alcaloïdes. Dans l'acide hydriodique, l'iode, étant saturé d'hydrogène, ne peut agir élémentairement sur la morphine. Mais si l'on vient à enlever, dans l'hydriodate, l'hydrogène uni à l'iode, aussitôt la réaction de l'iode sur la morphine commence et se continue.

Action de l'iode sur la codéine.

Si mon intention eût été de faire une monographie des combinaisons de toutes les bases salifiables organiques avec l'iode et ses dérivés, ma tâche serait loin d'être remplie ; je ne voulais, au contraire, que réunir assez de faits pour pouvoir tirer quelques inductions

générales. Toutefois, je dirai encore un mot de l'action de l'iode sur la codéine, afin de faire ressortir, sous ce point de vue, la différence entre la morphine et l'alcaloïde nouveau trouvé dans l'opium par M. Robiquet, et faire voir que la codéine n'est ni un composé, ni un dérivé de la morphine, comme on a cherché dernièrement à le faire entendre.

L'iode et la codéine peuvent s'unir directement. L'iodure est brun, peu soluble dans l'eau. Lorsque l'on traite de la codéine par de l'iode dissous dans de l'alcool, il se forme aussi de l'iodure; mais en même temps il se produit de l'hydriodate de codéine. La codéine est de tous les alcaloïdes que j'ai examinés, celui qui donne, avec l'iode et l'alcool, le plus d'hydriodate; peut-être est-ce en raison de la plus grande solubilité de la codéine.

Cet *hydriodate* se retrouve dans les eaux-mères; il est coloré par de l'iodure. On peut l'avoir très blanc en unissant directement la codéine avec l'acide hydriodique. Il ressemble beaucoup par ses caractères extérieurs à l'hydriodate de morphine : il en diffère essentiellement en ce que l'ammoniaque ne peut en séparer la base. *L'acide iodique* s'unit directement à *la codéine*. Je ne suis parvenu à obtenir l'iodate cristallisé qu'avec excès d'acide. Ses cristaux sont des aiguilles aplaties très fines et disposées en éventail.

Quoique préparés avec de la codéine redissoute dans l'éther, ces cristaux étaient légèrement colorés par une matière jaune-brunâtre; mais on parvient à enlever cette matière en faisant cristalliser plusieurs fois l'iodate. Cette couleur paraît due à un peu de morphine retenue par la

codéine. Peut-être les différences qui existent dans les analyses élémentaires qui ont été faites de la codéine, proviennent-elles de la même cause, c'est-à-dire, de la présence d'un peu de morphine. La codéine extraite de l'iodate blanc serait donc au plus haut degré de pureté.

Conclusions.

Revenant sur l'ensemble des faits contenus dans ce mémoire, et ne rappelant que ceux dont on peut tirer des conclusions générales, il suit de ce travail :

1° Que l'iode peut s'unir directement à la plupart des bases salifiables organiques; que de son union avec ces corps résultent des combinaisons définies dans lesquelles l'iode et la base sont en rapports atomiques; qu'ainsi, la strychnine donne un iodure cristallisable formé de deux atomes d'iode et d'un atome de base; que la brucine produit deux iodures, l'un formé de deux atomes d'iode contre un de base, et l'autre de quatre atomes d'iode contre un de base; que la cinchonine et la quinine donnent chacune un iodure, où l'iode et la base se trouvent unis atome à atome.

2° Que les bases salifiables organiques peuvent s'unir avec l'acide iodique et former des sels neutres et des sels acides, dans lesquels l'acide et la base sont dans les rapports qu'indique la théorie, et qui correspondent aux iodures respectifs.

3° Que l'acide hydriodique s'unit avec toutes les bases salifiables organiques et forme des sels qui ont tendance à se constituer avec excès de base. L'hydriodate de

strychnine et celui de brucine analysés sont des sels sesquibasiques sans eau de cristallisation.

4° Que les hydriodates organiques sont décomposés par l'acide iodique, et que de cette décomposition résulte de l'iode provenant de l'acide iodique, tandis que l'hydriodate se transforme en iodure.

5° Que l'iode dans son action sur la morphine fait une exception bien singulière ; il réagit élémentairement sur cette base. Une partie de l'iode s'unit à de l'hydrogène soustrait à de la morphine pour former de l'acide hydriodique libre ; tandis que l'autre partie de l'iode s'unit à une substance organique provenant de la morphine, sans qu'on puisse retrouver une trace de cette dernière, si l'iode a été mis en quantité suffisante.

6° Que lorsqu'on fait agir de l'acide iodique sur la morphine, l'acide iodique perd son oxigène qui se porte sur les élémens d'une partie de morphine et la convertit en matière rouge comme le ferait l'acide nitrique ; que l'iode mis à nu réagit sur une autre portion de morphine comme par contact direct ; mais que la combinaison qui en résulte ne peut résister à l'action d'une nouvelle quantité d'acide iodique qui finit par la décomposer entièrement en iode et en matière rouge.

7° Enfin,

Que la codéine diffère essentiellement de la morphine sous le point de vue de l'action que l'iode exerce sur elle ; qu'elle se rapproche des autres bases salifiables qui peuvent se combiner directement avec l'iode.

P. S. Il était curieux et même utile de rechercher si l'iode en se combinant aux bases salifiables organiques

détruisait leur action sur l'économie animale. M. le docteur Donné s'est chargé de ces expériences qui ne sont pas encore terminées.

Analyse de l'Ether Citrique ;

PAR J. MALAGUTI.

Le résultat auquel je suis parvenu par l'analyse de l'éther mucique m'a fait penser que l'analyse des éthers du troisième genre à acides fixes pourrait servir à constater la formule réelle de l'acide dont ils sont composés : formule qui leur a été assignée généralement par suite de l'analyse de leurs combinaisons avec les oxides métalliques.

Lorsqu'un acide organique n'est pas volatil, on se borne à déterminer sa capacité de saturation, et on en conclut la formule atomistique : on donne pour cela la préférence aux sels à base d'oxide de plomb, ou d'oxide d'argent, car, le plus souvent, les sels organiques à base de plomb ou d'argent sont anhydres.

Mais comme rien ne démontre que ces sels organiques, en les supposant hydratés, aient à se déshydrater par une température élevée, avant de se décomposer, je pense qu'il serait utile d'adopter un autre moyen pour déterminer ou pour constater l'atome des acides organiques fixes, qui fût tout-à-fait indépendant de l'influence incertaine de la température.

Toutes les combinaisons neutres des acides organiques avec l'hydrogène bi-carboné, résultent d'un atome d'acide anhydre avec un atome d'hydrogène bi-carboné hydraté ; ou, suivant la manière dont on considère l'éthérification, d'un atome d'acide anhydre avec un atome d'oxide d'éthyle, ou d'un atome du même acide avec un atome d'éther sulfurique. Quelle que soit la manière d'envisager ce genre de composé, on y verra toujours et constamment l'acide à l'état anhydre. Il sera donc permis d'admettre par analogie et comme un fait général, qu'une fois qu'un acide organique se neutralisera en se combinant avec l'hydrogène bi-carboné, la combinaison aura lieu de manière à représenter par une formule quelconque les élémens d'un atome d'acide anhydre, d'un atome d'hydrogène bi-carboné et d'un atome d'eau.

L'éther cyanique découvert et étudié par MM. Liebig et Wohler serait une exception à cette généralité, car ces deux chimistes ont trouvé que ce composé neutre d'hydrogène bi-carboné, contient pour un atome de celui-ci, deux atomes d'acide cyanique et quatre atomes d'eau. L'étrange composition de ce corps et la facilité avec laquelle l'acide cyanique subit des transformations peuvent faire admettre qu'il ne s'agit pas simplement d'un éther composé, mais bien d'une combinaison d'un éther composé avec un autre corps. MM. Liebig et Wohler reconnaissent que l'éther cyanique peut être considéré comme de l'urée dans laquelle de l'ammoniaque aurait été remplacée par de l'alcool : j'ajouterai que l'éther cyanique ($C^8 Az^4 O^2 + C^8 H^8 + 4 H^2 O$) peut être décomposé théoriquement en un atome d'éther cyanique à composition ordinaire, et un atome de bi-carbonate

d'ammoniaque ($C^4 Az^2 O + C^8 H^{10} O + C^4 O^4 + Az^2 H^6$). Si l'on considère les phénomènes auxquels donne naissance l'éther cyanique sous certaines influences, si l'on considère les circonstances de sa formation, et la nature changeante de l'acide cyanique, on peut se permettre de croire que l'éther cyanique de Wohler et Liebig appartient à un ordre de composés différens de celui des éthers de troisième genre. D'ailleurs, même en supposant que l'éther cyanique fût une exception, il ne serait pas moins vrai, qu'en général, tous les éthers composés de troisième genre ont une constitution uniforme.

L'éther brômique de M. Lœwig ($Br^{12} C^{16} H^{16} O^6$) serait une nouvelle exception : mais Lœwig lui-même soupçonne que l'éther brômique qu'il a analysé peut être un mélange.

L'acide citrique est de tous les acides organiques dont la formule atomistique est encore problématique, celui qui présente le plus d'intérêt à être étudié sous ce point de vue.

L'étrange manière dont l'acide citrique entre en combinaison avec l'eau et avec les bases, démontrée avec tant de précision par M. Berzélius, a fait supposer à M. Liebig que la formule de l'acide citrique n'était pas $C^4 H^4 O^4$, mais bien $C^6 H^5 O^5$, ou bien $C^{12} H^6 O^6$. En considérant de cette manière la formule atomistique de l'acide citrique, de nombreuses anomalies disparaissent, mais d'autres non moins inexplicables s'élèvent. Pour donner un exemple, l'acide citrique d'après la première formule donnerait une série d'hydratations dont le rapport ne pourrait être exprimé que par fractions d'atomes : : 1 : : 1 $\frac{1}{3}$: : 1 $\frac{2}{3}$. Au contraire, l'hydratation de l'acide citrique considérée d'après les deux autres formu-

les, offrirait un rapport extrêmement simple, savoir: :: 1 :: 1 $\frac{1}{2}$ :: 2. Mais comme Berzélius l'a fort bien remarqué, si l'on considère l'acide citrique comme constitué de $C^8 H^5 O^5$, ou bien du double, on est forcé d'admettre que des sels avec un excès de base ou d'acide seraient parfaitement neutres; ce qui est en opposition au fait général, que, dans les composés où un atome d'un acide est uni à un atome d'une base (contenant un atome d'oxigène), on rencontre d'ordinaire le plus haut degré de neutralité possible entre cet acide et cette base. Peut-être s'agit-il de deux acides (d'après une supposition de M. Dumas) dont l'un aurait pour formule ($C^8 H^4 O^4$), et l'autre aurait pour formule ($C^{12} H^6 O^6$), qui se métamorphosent sans cesse l'un en l'autre. Quoi qu'il en soit, c'est dans l'espoir de jeter de la lumière sur une question qui est devenue très intéressante dès qu'elle a occupé les plus hautes illustrations de la science, que j'ai entrepris l'étude de l'éther citrique.

On ne connaît que deux procédés pour obtenir l'éther citrique. Celui indiqué par M. Thénard, qui consiste à distiller un mélange de 30 parties d'acide citrique, 35 d'alcool, 10 d'acide sulfurique, tant qu'il se forme un peu d'éther sulfurique, et à verser de l'eau sur le résidu. L'autre procédé a été proposé par M. Pelouze : suivant ce chimiste, on n'a qu'à ajouter à une dissolution aqueuse saturée d'acide citrique, de l'alcool, de l'acide hydro-chlorique, et aussi une certaine quantité d'éther sulfurique : on maintient le mélange pendant six à huit heures à une température de + 50 à 60° C., et puis on verse de l'eau.

J'ai donné la préférence au procédé de M. Thénard,

car il est très expéditif et d'une réussite certaine, tandis que par le procédé de M. Pelouze, tout en obtenant un produit plus abondant, il arrive souvent que l'éthérification ne s'effectue pas.

La seule modification que j'ai apportée au premier procédé est d'augmenter la proportion d'acide sulfurique : cette précaution donnant un produit un peu plus abondant. Voici les proportions et la marche qui m'ont paru le plus favorables : 90 acide citrique pur cristallisé, 110 alcool, à 0,814, et 50 acide sulfurique concentré. On introduit dans une cornue tubulée l'acide citrique en poudre et l'alcool, ensuite on verse par petites portions l'acide sulfurique. On chauffe graduellement jusqu'à ébullition, et on arrête, quand il se manifeste un dégagement très sensible d'éther sulfurique, ce qui arrive après qu'on a distillé un tiers environ du volume de l'alcool employé : on retire le résidu de la cornue, et on y ajoute *deux* fois son volume d'eau distillée : à l'instant même une matière huileuse se réunit au fond du récipient : c'est l'éther citrique. Il faut laver l'éther plusieurs fois à l'eau froide, ensuite à l'eau alcalisée. Lorsque le liquide qui nage sur l'éther n'a aucune réaction et ne laisse pas de résidu par la dessiccation, on cesse le lavage et on dissout l'éther dans l'alcool. On fait digérer la dissolution alcoolique qui est assez colorée, avec du charbon animal très pur, on filtre, on évapore au bain-marie, et on achève la dessiccation dans le vide. Si on agit sur une demi-livre d'acide citrique, l'expérience n'exige qu'une heure environ de temps de son commencement jusqu'à l'achèvement des lavages, et le produit est de 15 grammes à peu près.

L'éther citrique bien pur est liquide, d'une consistance huileuse, d'une couleur jaunâtre, transparent. Il a une odeur qui rappelle quelque peu l'huile d'olive, une saveur amère très désagréable, une densité = 1,142 (température + 21°); il est volatil; mais la température à laquelle il se volatilise est si près de la température où il se décompose, qu'il n'est pas possible de le distiller sans en décomposer la plus grande partie. Si on le chauffe en vase ouvert, il répand une fumée très épaisse qui s'enflamme à l'approche d'un corps en ignition, et il reste un résidu charbonneux. En vase clos, il commence à perdre sa limpidité à + 120°, devient rougeâtre à + 270, et commence à bouillir et à se décomposer à + 283, en dégageant une matière brune huileuse, plus tard de l'eau alcoolisée, et en dernier lieu des gaz carburés et de l'éther citrique; le résidu est du charbon.

L'éther citrique est parfaitement neutre, ne laisse aucun résidu après la combustion, il est soluble dans l'éther, dans l'alcool même faible, et un peu dans l'eau. Une dissolution aqueuse d'éther citrique devient acide au bout de quelque temps, et beaucoup plus vite si on fait intervenir la chaleur. Si on fait bouillir de l'éther citrique avec une dissolution de potasse et de soude on obtient de l'alcool, et du citrate de potasse et de soude. L'ammoniaque liquide n'a aucune action instantanée; avec le temps, elle agit comme les autres alcalis. Le gaz ammoniaque sec n'a aucune action. Les eaux de baryte et de strontiane ne troublent pas une dissolution récente d'éther citrique dans l'eau distillée ni l'éther citrique lui-même. L'acide nitrique le dissout à froid, et si on verse la dissolution dans l'eau, l'éther

ne se sépare pas. En chauffant à peine la dissolution nitrique, il se manifeste une réaction très vive qui marche toute seule : il y a dégagement de vapeurs rouges, et le résidu rappelle l'odeur d'éther hyponitreux. Si on agit sur des quantités assez considérables, et que l'on fasse bouillir pendant long-temps, on trouve dans le résidu de l'acide oxalique : ce résidu, qui est à peine jaunâtre, devient rouge foncé, si on le sature par de l'ammoniaque.

L'acide sulfurique concentré colore immédiatement l'éther citrique ; il le dissout à froid, mais il l'abandonne si on y verse de l'eau, et l'éther séparé n'a perdu aucune de ses propriétés. La dissolution sulfurique à + 70° environ commence à donner les indices d'une réaction qui devient très vive à mesure que la température s'élève : il y a dégagement d'alcool et d'éther sulfurique, et le résidu est rouge, transparent, très épais, et soluble dans l'eau.

L'acide hydrochlorique dissout l'éther citrique à froid comme les deux autres acides, et il l'abandonne à l'eau comme l'acide sulfurique. La dissolution hydrochlorique à une température élevée ne présente aucun indice de réaction : le liquide bout, il se dégage de l'éther hydrochlorique, un peu d'alcool, et dans le résidu on ne trouve plus d'éther citrique.

Le potassium mis en contact avec l'éther citrique donne lieu à un dégagement d'un gaz ; mais l'action s'arrête dès que la surface du métal s'est oxidée, ce qui arrive presque immédiatement ; de sorte que pour avoir un produit gazeux assez abondant, afin de le soumettre à des recherches eudiométriques, il faut une masse de potassium, ce qui m'a forcé d'y renoncer. Ainsi je suis in-

certain si la réaction déterminée par le potassium tient à la décomposition de l'éther, ou bien à la décomposition d'un peu d'eau hygrométrique, qu'aurait absorbé l'éther même pendant la manipulation de l'expérience.

Le brôme et l'iode se dissolvent également dans l'éther citrique, mais ces deux réactifs ne présentent pas les mêmes phénomènes sous l'influence de la chaleur.

La dissolution éthéro-citrique de brôme exposée à une chaleur très modérée laisse dégager tout le brôme, et le résidu est acide. La dissolution éthéro-citrique d'iode, malgré la chaleur, ne se décolore pas et ne devient pas acide. Il paraît qu'il se forme une combinaison d'éther citrique et d'iode, que l'eau, l'alcool et l'éther n'altéreraient pas, que l'acide nitrique froid décomposerait complétement; elle donnerait même un moyen d'analyse, car l'éther citrique resterait en dissolution, et l'iode se précipiterait. Je n'ai pas remarqué d'action en faisant passer un courant de chlore, soit sec, soit humide, sur de l'éther citrique chauffé à + 115 C. De l'éther citrique abandonné dans une atmosphère de chlore pendant 24 heures n'a pas subi le moindre changement malgré l'action de la lumière solaire et d'une température de + 110 degrés.

Les différentes réactions que je viens de décrire se sont répétées constamment sur divers échantillons d'éther citrique préparés en différentes occasions. Il est donc évident que le procédé dont je me suis servi donne toujours le même produit, ce qui a été confirmé par les deux analyses suivantes faites sur deux éthers citriques préparés séparément.

La méthode d'analyse a été celle de Liebig. La matière

it placée dans un petit tube qu'on remplit d'oxide de
cuivre; on l'introduit dans un long tube à combustion,
et on force les vapeurs de l'éther à traverser peu à peu
une longue colonne d'oxide de cuivre chauffé au rouge.
Voici le résultat de deux analyses.

I. Matière, $0^{gr},312$.

Acide carbonique.	$0^{gr},575$	=	carbone...	50,95
Eau............	$0^{gr},205$	=	hydrogène.	7,29

II. Matière, $0^{gr},708$.

Acide carbonique.	$1^{gr},310$	=	carbone...	51,16
Eau............	$0^{gr},466$	=	hydrogène.	7,30

La moyenne de ces deux analyses est :

Carbone........	51,05
Hydrogène......	7,29
Oxigène........	41,66
	100,00

Les proportions mènent à la formule atomistique suivante.

C^{16}.....	611,496	=	carbone....	51,00
H^{14}.....	87,357	=	hydrogène..	7,29
O^{5}.....	500,000	=	oxigène....	41,71
				100,00

Il est tout simple de tirer de ces rapports cette formule rationnelle :

$$\underbrace{C^8 H^4 O^4}_{\text{Acide citrique.}} + \underbrace{C^8 H^{10} O}_{\text{Ether.}}$$

Si je ne m'abuse pas sur l'application qu'on peut faire de la connaissance exacte de la composition des éthers à oxacides, je crois que la question sur la formule à attribuer à l'acide citrique est maintenant résolue. La formule de l'acide citrique dans ses combinaisons est $C^8 H^4 O^4$, comme on l'avait admis il y a long-temps. Les anomalies observées dans les proportions de plusieurs composés d'acide citrique doivent trouver une explication dans d'autres causes, et non pas dans la formule de l'acide citrique.

Je terminerai en faisant observer que je n'ai rien négligé pour saisir un indice de l'existence d'un éther citrique autre que l'éther ordinaire ; car l'existence d'un éther citrique composé de la manière que je viens de prouver, n'exclut pas l'existence d'un autre éther composé d'une manière différente. Sous l'influence d'une pareille attente, j'ai examiné scrupuleusement les produits qui résultent de l'éthérification de l'acide citrique : j'ai changé les procédés connus, j'en ai tenté de nouveaux; j'ai supposé ce second éther, ou solide, ou gazeux, ou soluble dans l'eau, et j'ai dirigé mon attention d'après ces suppositions, mais rien n'a donné de quoi en soupçonner l'existence.

Sur l'Acide Camphorique;

PAR M. A. LAURENT (1),
Ancien Élève de l'École des Mines.

Deux mois avant la communication de l'analyse de l'acide camphorique faite par M. Malaguti à la Société philomatique, j'avais terminé des recherches sur le même sujet; j'en avais ajourné la publication, parce que j'attendais le moment de faire l'analyse des acides pinique et sylvique, pour faire voir l'analogie qui existe dans la formation de ces acides et celle de l'acide camphorique. Si je me hâte maintenant de les publier, ce n'est pas pour ravir à M. Malaguti le fruit de ses travaux, mais parce que j'ai entrepris ce travail d'après des vues théoriques, et parce que je tiens beaucoup à faire voir comment j'ai été conduit à traiter ce sujet.

A l'appui de mes assertions je pourrais invoquer le témoignage de beaucoup de personnes auxquelles j'ai communiqué mes résultats, et entre autres celui de M. Thénard, à qui j'ai fait part de mon travail un mois avant la communication faite par M. Malaguti.

M. Kramer, professeur de chimie à Milan, lors de son séjour à Paris, il y a trois mois, m'ayant demandé à assister à quelques unes de mes recherches, je lui fis part de l'intention que j'avais d'analyser le camphre et l'acide camphorique, parce que la composition de ces

---

(1) Ce mémoire nous a été remis le 28 décembre 1836.

corps contrariait la théorie que j'ai publiée sur les combinaisons organiques, et je lui annonçai même d'avance quelle devait être la quantité d'hydrogène qui devait entrer dans l'acide camphorique. M. Kramer se prêtant à ma manière de voir voulut bien m'aider à préparer et à analyser cet acide.

On a pu remarquer que, dans le tableau des combinaisons organiques que j'ai dressé, j'ai omis l'acide camphorique, et on a pu croire que c'était à dessein, parce que ma théorie se trouvait gravement compromise par les combinaisons du camphogène dont la série paraît si naturelle, qu'on n'a élevé aucun doute contre elle. On trouve en effet :

$C^{40}\ H^{32}$	camphogène,
$C^{40}\ H^{32} + 4\ H^{2}\ O$	hydrate,
$C^{40}\ H^{32} + H^{2}\ Cl^{2}$	hydrochlorate,
$C^{40}\ H^{32} + O^{2}$	oxide (camphre),
$\frac{1}{2}(C^{40}\ H^{32} + O^{10})$	acide camphorique.

Cette manière de représenter le camphre détruit une des propositions fondamentales de ma théorie : *Lorsque l'oxigène est placé hors du radical la combinaison devient acide.* — Pour faire disparaître cette difficulté j'ai supposé qu'un équivalent d'oxigène était dans le radical, et que l'autre était à l'état d'eau, comme le fait voir cette formule :

$$C^{40}\ H^{30}\ O + H^{2}\ O;$$

mais il en résulte évidemment que, si telle est la composition du camphre, l'acide camphorique ne peut avoir pour formule $\frac{1}{2}(C^{40}\ H^{32} + O^{10})$; car si le camphre ren-

rme 2 atomes d'hydrogène à l'état d'eau, celle-ci doit sparaître lorsqu'on acidifie le radical par l'acide nitrie, et par conséquent 2 atomes d'acide camphorique oivent renfermer tout au plus 30 atomes d'hydrogène.

Si cette conclusion est vraie, il faut que l'acide camhorique soit représenté par $C^{20} H^{15} O \frac{1}{2} + O^4$ et $\frac{1}{2}$. Ce $\frac{1}{2}$ .ome d'oxigène en excès m'ayant paru peu probable, ai supposé que le camphre en s'acidifiant avait perdu on seulement l'hydrogène appartenant à l'eau, mais ncore une partie de l'hydrogène appartenant au radical; onc enfin l'acide camphorique devait être représenté ar $C^{20} H^{14} O +$ de l'oxigène en excès.

Ainsi j'étais réduit à admettre que l'analyse du camhre étant exacte, celle de l'acide camphorique ne l'était as, ou bien l'inverse.

Voyant d'un côte l'habileté des chimistes qui ont traité e sujet, MM. Dumas et Liebig, et de l'autre mes failes moyens, le peu de ressources que j'ai dans mon laoratoire et la difficulté d'obtenir de l'acide camphorique ur, j'hésitai long-temps avant d'entreprendre mon traail.

J'ai distillé du camphre, j'ai fractionné en trois paries les produits de la distillation et j'ai soumis à l'anayse la seconde partie.

0gr,400 de camphre m'ont donné :

1gr,143 d'acide carbonique = carbone... 0,31605
0gr,379 d'eau.......... = hydrogène 0,04207

Ce qui conduit à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{10}....	1528,74	79,26	79,01
H^{32}....	200,00	10,37	10,51
O^2....	200,00	10,37	10,48
	1928,74	100,00	100,00

Cette analyse est parfaitement d'accord avec cel a été donnée par M. Dumas.

J'ai préparé l'acide camphorique en faisant b de l'acide nitrique concentré avec du camphre. 10 cohobations successives, voyant qu'il restai core une légère couche de nitrate de camphr l'ai enlevée et j'ai évaporé l'acide nitrique pour nir l'acide camphorique cristallisé. J'ai mis une de ces cristaux à part, j'ai repris le reste par de l nitrique pur et concentré, et je l'ai fait encore di dix fois de suite ; j'ai évaporé l'acide nitrique pou tenir l'acide camphorique, et j'ai fait cristalliser fois ce dernier dans l'eau pure. Craignant enfin de avoir détruit tout le camphre, j'ai distillé une par l'acide camphorique et j'ai purifié le produit distil des cristallisations répétées dans l'alcool. Mais l'a de l'acide camphorique distillé, tout en confirman vues, m'a jeté dans une grande surprise ; car, au li 5 atomes d'oxigène, je n'en ai trouvé que 3. Cette g différence entre mon analyse et celle de M. Liebi fit supposer que je m'étais trompé. Je la recomme mais j'obtins les mêmes résultats. Devais-je croi mon acide renfermait encore la moitié de son poi camphre? Il n'en répandait aucunement l'odeur, 1

ion avec l'eau ou les bases, ni par la calcination. patience de faire encore une dizaine de cohoba-se l'acide nitrique et une partie de l'acide came qui avait subi vingt fois cette opération, et j'a-successivement les trois acides qui avaient été co-, 20 et 30 fois. Je n'y trouvai pas de différence, est impossible de supposer qu'après 20 cohoba-ccessives, j'aurais si peu avancé l'oxidation, que lyses ne pourraient m'indiquer la plus légère pro-

le résultat de mes analyses sur l'acide cristallisé ıû et desséché.

d'acide camphor. (10 cohobat.) m'ont donné :

d'ac. carboniq.	carbone =	0,24525 ou	61,31
d'eau	hydrog. =	0,03230	8,07
	oxigène =	0,12245	30,62
		0,40000	100,00

d'acide camphor. (20 cohobat.) m'ont donné :

d'ac. carboniq.	carbone =	0,2372 ou	59,30
d'eau	hydrog. =	0,0305	7,62
	oxigène =	0,1323	33,08
		0,4000	100,00

d'acide camphor. (30 cohobat.) m'ont donné :

d'ac. carboniq.	carbone =	0,24055 ou	60,10
d'eau	hydrog. =	0,03263	8,16
	oxigène =	0,12682	31,74
		0,40000	100,00

Ce qui conduit à la formule

		Calculé.	Trouvé moyen
C^{20}	764,37	60,40	60,23
H^{16}	100,00	7,90	7,95
O^{4}	400,00	31,70	31,82
	1264,37	100,00	100,00

L'analyse de l'acide camphorique distillé dissous l'alcool, cristallisé, puis desséché, m'a donné sur

0gr,300		
0gr,710 d'ac. carboniq.	carbone =	0,19611 ou
0gr,212 d'eau........	hydrog. =	0,02353
	oxigène =	0,08036
		0,3000
0gr,400		
0gr,955 d'ac. carboniq.	carbone =	0,26405 ou
0gr,284 d'eau........	hydrog. =	0,03152
	oxigène =	0,10443
		0,40000

Pour prendre le poids atomique de l'acide camp que, j'ai précipité du nitrate d'argent par le campl d'ammoniaque. En desséchant ce sel avant de l'ana j'ai remarqué qu'il était très fortement électrique. que je remuais le sel avec une baguette de verre l' mité de celle-ci s'en recouvrait d'une couche très ép et elle en renvoyait ensuite les parcelles à trois ou pouces de distance.

1gr,225 de camphorate d'argent, long-temps chés sur un poêle, ont laissé par la calcination

sidu d'argent métallique pesant 0,116, ce qui donne pour le poids atomique du camphorate d'argent 2620. Si on en retranche 1451, poids at. de l'oxide d'argent, on a pour le poids at. de l'acide camphorique anhydre 1169. Le calcul d'après $C^{20}\ H^{14}\ O^{5}$ donne 1151,73.

L'acide hydraté distillé dans une cornue sur le mercure, se décompose complétement en acide anhydre et en eau, sans aucun dégagement de gaz; il reste dans la cornue une faible pellicule de charbon.

Le camphorate d'ammoniaque distillé ne donne pas d'amide; il se dégage de l'eau, de l'ammoniaque et de l'acide camphorique anhydre.

L'acide camphorique anhydre se distingue de l'acide hydraté par sa moindre solubilité dans l'alcool. Un petit flacon à moitié bouché, renfermant une dissolution d'acide camphorique anhydre, m'a donné, au bout de 15 jours, de longs cristaux appartenant au système prismatique droit à base rhombe. Les deux arètes obtuses verticales sont remplacées par de larges faces qui convertissent le cristal en un prisme à 6 pans très aplati. Les bases sont remplacées par 4 facettes, dont deux rhombes inclinées sur les arètes aiguës verticales et deux triangulaires apppuyées sur les deux faces verticales qui ont remplacé les arètes du prisme.

L'acide camphorique anhydre bouilli avec de l'eau s'y dissout très difficilement; mais si on continue l'ébullition pendant quelques heures, l'acide se dissout à mesure que la liqueur s'évapore, et il finit par se convertir en acide hydraté ordinaire.

J'ai fait du camphorate de chaux en faisant bouillir long-temps les deux acides avec de la chaux, et j'ai ob-

tenu des cristaux qui m'ont paru identiques; cependant je n'ai pu bien distinguer que ceux qui avaient été obtenus avec l'acide anhydre : ils avaient la forme de prismes obliques courts à base de parallélogramme obliquangle.

J'ai voulu faire de l'éther camphorique en faisant bouillir de l'acide hydrochlorique avec de l'alcool et de l'acide camphorique, mais il me restait si peu d'acide que je ne puis assurer si le produit moitié liquide moitié solide que j'ai obtenu renfermait cet éther.

Ayant réuni les dissolutions nitriques d'où l'acide camphorique s'était déposé, je les ai concentrées, mais je n'ai pu en retirer qu'une très petite quantité d'acide camphorique. La liqueur concentrée est sirupeuse; neutralisée par l'ammoniaque, elle précipite les sels de plomb; si on la distille, il se dégage une huile particulière et de l'acide camphorique anhydre.

L'analyse de l'acide camphorique confirme donc d'une manière bien positive ma théorie, et elle vient encore à l'appui de cette proposition : "*L'oxigène en augmentant, soit dans le radical, soit au delà du radical pour l'acidifier, force celui-ci à se diviser en 2, puis en 4...... afin que le volume du radical soit au volume de l'oxigène en excès dans un rapport simple, semblable à celui qui existe dans les acides du soufre, de l'azote, etc.......* Si le camphre en se changeant en acide camphorique ne se sous-divisait pas, la formule de celui-ci serait : $C^{40} H^{32} O^2 + O^4$. Je n'ai jusqu'à présent aucun exemple d'acide à offrir renfermant 4 atomes d'oxigène au delà du radical.

De tout ceci, dois-je en conclure que ma théorie est infaillible? Non; je sais bien ce que l'on entend par une

rie; mais tant que la mienne me fournira des moyens
faire quelques découvertes, je ne l'abandonnerai
Aussi ai-je été profondément peiné d'entendre un
s plus célèbres professeurs frapper d'anathème toute
ance à formuler de nouvelles théories. Tout en ren-
hommage à sa supériorité incontestable, je ne puis
ndant me soumettre aux conseils qu'il a cru devoir
resser dans un cours public suivi par un auditoire
breux et éclairé, en m'invitant à m'en tenir seule-
t aux faits. Si je croyais que mes travaux ne dussent
tir qu'à trouver quelques nouvelles combinaisons,
prouver que dans tel corps il y a un ou deux ato-
de plus que dans tel autre, je les abandonnerais
édiatement. Le désir de trouver l'explication de
ques phénomènes, et quelques théories plus ou
s générales, peut seul m'engager à poursuivre une
ère dans laquelle j'ai trouvé si peu d'encouragement
nt d'obstacles à surmonter.

citerai pour ma justification les paroles suivantes
j'emprunte à la Statique de Berthollet, ouvrage
été profondément étudié par le professeur dont j'ai
: « *Pour tenter des expériences*, il faut avoir un
it, être guidé par une hypothèse, et pour tirer
elque avantage de ses observations, il faut les com-
rer sous quelques rapports..... Ainsi, des supposi-
ns plus ou moins illusoires et des chimères qui sont
jourd'hui ridicules, mais qui ont engagé aux tenta-
tives les plus laborieuses, ont été nécessaires au
rceau de la chimie. »

e sachant quand je pourrai étudier les acides pini-
et sylvique, je vais en attendant indiquer quelles

sont les hypothèses auxquelles ma théorie m'a condui à leur égard.

Diverses essences, la résine cristallisée d'élémi et les acides pinique et sylvique ont, suivant M. Rose, les formules suivantes :

$C^{80} H^{64}$	essences diverses,
$C^{80} H^{64} + O^{2}$	résine élémi, neutre,
$C^{80} H^{64} + O^{4}$	acides pinique et sylvique.

Cette série est calquée sur celle du camphogène et les mêmes réflexions s'y appliquent. La résine élémi devrait être acide; on peut cependant la représenter, comme le camphre, par un hydrate $C^{80} H^{62} O + H^{2} O$. Mais il s'ensuit évidemment que si les acides pinique et sylvique appartiennent à la même série que la résine élémi, ils ne doivent pas renfermer 64 atomes d'hydrogène, mais tout au plus 62. Or, M. Liebig avait trouvé, avant M. Rose, que ces acides avaient pour formule $C^{80} H^{60} O^{4}$; et il faut le remarquer, l'analyse de M. Liebig est indépendante de toute hypothèse; car alors ce chimiste ne connaissait ni la composition du radical, ni celle de la résine élémi. La formule $C^{80} H^{60} O^{4} = C^{80} H^{60} O^{2} + O^{2}$ s'accorde très bien avec ma théorie, et elle fait voir que comme le camphre, la résine élémi (ou son isomère) en s'acidifiant a perdu non seulement l'hydrogène qui était à l'état d'eau, mais encore une partie de celui qui était dans le radical.

Je joins ici un tableau des combinaisons qui appartiennent à la série simple $C^{5} H^{4}$, et dont la formule générale des radicaux dérivés est $C^{5} (H, O, Ch...)^{4}$.

$C^{80} H^{64}$	essences diverses,
$C^{80} H^{62} O + H^{2} O$	résine élémi, euphorbe,
$C^{80} H^{60} O^{2} + O^{2}$	acides pinique, sylvique.

$C^{40} H^{32}$	essence de térébenthine,
$C^{40} H^{32} + 4 H^{2} O$	hydrate de térébenthine,
$C^{40} H^{32} + 6 H^{2} O$	hydrate de térébenthine,
$C^{40} H^{32} + H^{2} Cl^{2}$	hydrochl. de térébenthine.
$C^{40} H^{30} O$	camphrône,
$C^{40} H^{30} O + H^{2} O$	camphre (1),
$C^{40} H^{30} O + H^{2} Cl^{2}$	hydrochlorate de camphre,
$C^{40} H^{30} O + Ac$	nitrate, oxalate de camphre,
$C^{40} H^{30} O + H^{2} O$	cariophylline,
$C^{40} H^{24} O^{4}$	eugénine,
$C^{40} H^{24} O^{4} + H^{2} O$	essence de girofle.

$C^{20} H^{16}$	essence de citron et de cop.,
$C^{20} H^{16} + H^{2} Cl^{2}$	hydrochlorate *id.*,
$C^{20} H^{14} O$	radical camphor. inconnu,
$C^{20} H^{14} O + O^{2}$	acide camphorique anhydre,
$C^{20} H^{14} O + O^{2} + H^{2} O$	acide camphorique hydraté.

Je citerai encore, à l'appui de mes idées, l'analyse de la glycérine faite récemment par M. Pelouze; il lui a

(1) Il n'est pas prouvé d'une manière certaine que le camphre appartient à la même série que l'essence de térébenthine. Les rapports qui existent entre les camphres artificiel et naturel et entre les nombres de leurs radicaux autorisent ce rapprochement. Mais si on parvenait à prouver que le camphre est un bihydrate d'hydrogène carboné, il faudrait faire rentrer le camphre et ses dérivés dans la série $C^{40} H$[illegible], qui me paraît cependant un peu compliquée.

trouvé pour formule $C^{12} H^{14} O^{5} + H^{2} O$, et $H^{2} O$ peu s'en séparer dans diverses circonstances. Puisque $C^{12} H^{14} O^{5}$ est un radical, il faut que les équivalens du carbone soient à la somme des équivalens de l'oxigène et de l'hydrogène dans un rapport simple. Substituant O^{5} par H^{10}, supposé primitivement enlevé, on a pour radical fondamental $C^{12} : H^{24} : : 1 : 2$.

Le brôme donne avec la glycérine la combinaison suivante : $C^{12} H^{14} Br^{8} O^{6}$, formule en apparence bizarre, qui cependant devient excessivement simple, car $H^{14} Br^{5} O^{5}$ représentent H^{24}.

J'avais été conduit par ma théorie à adopter pour corps faisant fonction de bases, des combinaisons qui renfermaient non seulement du carbone et de l'hydrogène comme on l'avait cru jusqu'alors, mais encore du chlore ou de l'oxigène en quantité quelconque et n'ayant aucun rapport avec la capacité de saturation du radical; la glycérine confirme encore cette idée.

Enfin l'examen des divers acides organiques me conduit à hasarder la règle suivante : *aucun acide ne peut être représenté par l'hydrogène carboné qui lui a donné naissance, plus de l'oxigène en excès; il faut toujours que cet hydrogène carboné ait perdu par substitution une partie de son hydrogène.* Les acides pinique, sylvique, camphorique, aldehydique, acétique formique, naphtalique, chlorophénisique, stéarique margarique, benzoïque, etc..., en sont des exemples.

L'acide œnanthique a pour formule $C^{28} H^{26} O^{3}$ qu'on peut représenter par $C^{28} H^{26} + O^{3}$ ou par $C^{28} H^{26} O +$ O^{2}. La première formule donne pour le radical le rapport compliqué de 14 à 13; en conséquence, je le rejette

Le second donne celui de 1 à 1 ; je l'adopte, et la règle précédente se trouve confirmée.

Si ma théorie est fausse, un singulier hasard m'y aura conduit ; supposons 1 atome de plus ou de moins dans la glycérine, et 1 atome d'hydrogène de moins dans l'acide œnanthique, et tout mon échafaudage tombe immédiatement.

Sur la Décomposition du Carbonate de Chaux au moyen de la Chaleur ;

PAR M. GAY-LUSSAC.

On a dit depuis long-temps que la calcination des pierres calcaires était favorisée par la présence de l'eau ; il paraît même que c'est une opinion reçue de la plupart de ceux qui se livrent à la préparation de la chaux. M. Dumas admet l'influence de l'eau comme n'étant pas douteuse, et il en donne cette double explication. Ou bien, dit cet habile chimiste, elle agit sur le carbonate en formant un hydrate éphémère, et prenant la place de l'acide carbonique pour un temps très court, puisque l'hydrate de chaux lui-même est décomposé par une chaleur rouge. Ou bien encore, l'eau étant décomposée par le charbon employé comme combustible, se transforme en gaz divers dont l'hydrogène carboné fait partie. Celui-ci, réagissant sur l'acide carbonique du carbonate, tend à le

faire passer à l'état d'oxide de carbone, et facilite ains sa séparation du carbonate de chaux. Ainsi, la pierre à chaux nouvellement extraite, et par conséquent encore humide, doit être plus facile à calciner que la pierre presque sèche. La plupart des chaufourniers connaissent bien ce fait, et ils arrosent avec de l'eau la pierre trop anciennement tirée de la carrière, avant que d'en charger les fours (1).

Mais la première de ces deux explications n'est point admissible, attendu que l'hydrate de chaux se décompose par la chaleur à une température notablement inférieure à celle à laquelle se décompose le carbonate de chaux, sous l'influence de la vapeur d'eau.

La seconde explication, en considérant les circonstances de la combustion dans les fours à chaux, ne me paraît pas y trouver son application. Je ne m'y arrêterai donc point; je vais me hâter de faire connaître les observations qui, si je ne m'abuse, donneront la véritable explication de l'influence de l'eau dans la calcination des pierres calcaires.

J'ai rempli un tube de porcelaine de fragmens de marbre, et je l'ai disposé sur un fourneau dont la température pouvait être réglée avec facilité. A l'un des bouts du tube a été adaptée une cornue de verre, contenant de l'eau pour fournir de la vapeur, et à l'autre bout un tube de verre pour recueillir l'acide carbonique. La chaleur a d'abord été portée jusqu'au point de décomposer le marbre; mais alors, en fermant exacte-

(1) Dumas, *Traité de Chimie*, etc., II, 482.

ent la porte du cendrier, la chaleur est tombée au uge sombre, et l'acide carbonique a cessé de se mon- rr. A ce moment, on a mis l'eau de la cornue en ullition, et l'acide carbonique a paru aussitôt en ondance. La vapeur interceptée, le dégagement de cide s'est instantanément arrêté, et n'a repris qu'en ituant la vapeur. On a ainsi fait varier successive- nt ces circonstances, et les résultats ont été les mes.

Il paraît donc démontré que la vapeur d'eau favorise llement la décomposition du carbonate de chaux par chaleur, et que, par son concours, cette décompo- ion peut avoir lieu à une température inférieure à le qui est ordinairement nécessaire.

L'action de l'eau me paraît ici purement mécanique. uand le carbonate de chaux, exposé à la chaleur, t arrivé au point de commencer à se décomposer, il se me autour de lui une atmosphère d'acide carboni- ue, qui presse sur l'acide restant en combinaison; sorte que celui-ci, pour se dégager, doit vaincre la ession de cette atmosphère. Or cela ne peut avoir lieu 'en élevant davantage la température, ou bien en levant l'acide carbonique et faisant le vide, ou bien core en le déplaçant soit par la vapeur d'eau, soit r tout autre fluide élastique, tel que l'air atmosphé- ue, etc.

Cette explication est justifiée par l'expérience sui- nte. J'ai amené du carbonate de chaux, dans un tube porcelaine, à une température un peu inférieure à lle à laquelle il avait commencé à se décomposer, et lors j'ai fait passer dans le tube un courant d'air atmo-

sphérique. Le dégagement de l'acide carbonique a recommencé aussitôt, a persisté avec le courant d'air, s'est arrêté avec lui, et enfin a repris quand on a rétabli le courant.

Il me paraît donc démontré que l'influence de la vapeur d'eau, dans la calcination des pierres calcaires, se borne à produire un vide pour l'acide carbonique, et à empêcher que l'acide dégagé ne fasse pression sur celui qui reste engagé avec la chaux. Avec la présence de la vapeur, il faut une température moins élevée pour déloger l'acide carbonique; mais il ne faut pas s'exagérer l'importance de son influence. L'eau, dans les pierres calcaires, est mécaniquement interposée entre leurs particules; et si l'on excepte quelques faibles portions qui restent confinées au centre de morceaux trop gros pour que la chaleur ait eu le temps d'y pénétrer et de les vaporiser, la très grande partie de l'eau a dû s'évaporer sans résultat utile, et au contraire, avec perte de combustible, avant que la pierre calcaire n'ait atteint la température convenable pour sa décomposition.

Je suis donc convaincu que la vapeur d'eau favorise la calcination de la pierre calcaire; mais je reste dans le doute sur les avantages réels qu'elle peut présenter, parce qu'il n'y a pas une grande différence entre la température à laquelle le carbonate de chaux se décompose seul, et celle où il se décompose avec le concours de la vapeur d'eau. D'ailleurs, si la vapeur d'eau n'exerce dans la décomposition de la pierre calcaire qu'une action mécanique semblable à celle de l'air atmosphérique, on ne voit plus quel avantage important elle peut conserver.

sur le courant aériforme de la combustion qui traverse sans cesse la masse calcaire soumise à la calcination.

La décomposition du carbonate de chaux rendue plus facile par l'accès de la vapeur aqueuse, ou, plus nettement, au moyen du vide, n'est pas un fait qui doive rester isolé. On peut établir en principe que lorsque la décomposition par la chaleur ou par un agent chimique doit produire un ou plusieurs élémens gazeux, on peut en général favoriser cette décomposition en tenant le corps dans le vide, ou en empêchant les fluides élastiques qui se dégagent de faire pression sur lui. Et réciproquement, qu'on peut retarder ou même empêcher entièrement la décomposition en formant autour du corps une pression convenable avec un fluide élastique de même nature que celui qui doit se dégager. C'est ainsi que dans la curieuse expérience de Hall, le carbonate de chaux est amené à fusion à une très haute température, sans qu'il éprouve de décomposition, sous l'influence d'une pression convenable d'acide carbonique.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	9 heures du matin. Therm. extér.	9 heures du matin. Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Midi. Therm. extér.	Midi. Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	3 heures du soir. Therm. extér.	3 heures du soir. Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	9 heures du soir. Therm. extér.	9 heures du soir. Hygr.	Thermomètre. maxim.	Thermomètre. minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	748,70	+11,2		743,87	+14,4		742,62	+15,0		739,34	+11,8		+15,7	+ 5,8	Couvert.	S. violent.
2	744,61	+10,9		746,03	+13,3		746,51	+13,2		743,42	+12,3		+13,8	+ 9,2	Nuageux.	O. S. O.
3	738,72	+12,6		742,41	+11,1		744,42	+13,8		741,43	+ 9,0		+13,6	+10,0	Pluie.	S. O.
4	744,83	+ 9,6		744,65	+10,3		744,59	+10,4		747,62	+10,0		+10,7	+ 7,6	Couvert.	E.
5	753,86	+11,8		754,66	+14,6		755,29	+14,6		756,51	+11,9		+15,0	+ 9,4	Couvert.	S.
6	752,84	+14,4		751,64	+21,7		749,78	+21,1		747,60	+18,3		+22,3	+11,3	Quelques nuages.	S. S. E.
7	746,68	+15,7		744,87	+18,2		743,50	+20,0		744,40	+15,6		+20,0	+14,7	Pluie.	S.
8	743,40	+13,0		742,62	+14,4		742,95	+11,8		741,69	+11,2		+14,1	+11,5	Pluie.	S.
9	747,25	+11,5		747,75	+14,2		747,69	+14,4		748,16	+10,0		+15,1	+ 8,3	Nuageux.	S. S. O.
10	748,01	+14,6		747,25	+16,5		746,91	+16,8		747,68	+14,5		+17,4	+10,2	Couvert.	S. S. O.
11	745,31	+15,1		745,39	+14,9		745,96	+14,0		746,80	+12,5		+15,7	+12,7	Pluie.	S.
12	751,26	+12,6		751,08	+15,1		750,17	+15,5		746,59	+12,3		+15,8	+ 8,7	Quelques nuages.	S. O.
13	743,22	+16,3		744,35	+18,0		745,39	+19,1		749,09	+16,1		+19,2	+11,8	Couvert.	S. S. O.
14	754,95	+14,5		755,53	+15,7		755,24	+15,4		754,94	+15,2		+15,8	+13,2	Couvert.	S. S. E.
15	754,19	+15,5		754,62	+21,2		755,63	+19,6		758,32	+13,8		+21,4	+12,7	Nuageux.	S. O.
16	761,43	+21,6		760,87	+18,0		760,22	+20,5		760,62	+16,1		+20,7	+ 9,7	Serein.	O. S. O.
17	760,77	+13,4		760,77	+15,5		760,14	+17,5		761,08	+12,0		+17,5	+10,3	Couvert.	E.
18	761,79	+12,3		761,95	+13,8		761,77	+14,9		762,70	+11,8		+14,9	+ 9,1	Couvert.	E. S. E.
19	764,40	+12,4		764,27	+16,2		764,33	+17,2		765,73	+15,8		+17,2	+10,8	Brouillard.	S. E.
20	767,63	+11,6		767,32	+13,7		766,37	+13,9		765,63	+10,1		+14,1	+10,3	Nuageux.	O. N. O.
21	764,52	+ 8,1		763,91	+11,8		763,19	+12,2		764,13	+ 7,3		+12,8	+ 5,3	Beau ciel.	O. S. O.
22	765,81	+ 7,4		765,58	+11,4		765,23	+14,0		766,27	+ 7,9		+14,0	+ 4,9	Beau ciel.	E. N. E.
23	766,23	+ 5,0		765,86	+10,4		765,13	+13,9		765,76	+10,5		+14,0	+ 3,4	Légers nuages.	N. O.
24	766,76	+ 8,7		766,39	+12,2		765,90	+12,4		765,49	+12,2		+13,2	+ 7,1	Nuageux.	N. N. E.
25	764,15	+11,8		763,93	+12,8		763,07	+12,5		762,82	+11,1		+12,9	+ 8,9	Couvert.	O. S. O.
26	762,10	+10,5		761,53	+12,6		760,64	+12,7		760,12	+11,6		+12,9	+ 9,9	Couvert.	O.
27	754,97	+11,0		753,45	+11,7		751,20	+12,0		756,26	+ 5,5		+12,0	+10,2	Couvert.	O.
28	756,91	+ 3,2		755,05	+ 8,7		752,76	+ 4,9		751,43	+ 2,0		+ 7,0	+ 0,4	Pluie.	O.
29	744,65	— 0,5		744,84	+ 2,9		745,52	+ 4,0		749,76	+ 2,3		+ 4,8	— 1,8	Eclaircies.	N. O.
30	753,81	+ 2,6		754,87	+ 4,3		755,16	+ 5,0		757,42	+ 1,0		+ 5,1	— 1,0	Très-nuageux.	N.
31	758,42	+ 0,9		757,98	+ 4,6		757,96	+ 6,8		759,63	+ 2,2		+ 5,4	— 1,7	Couvert.	O. N. O.
1	746,49	+12,5		746,77	+14,9		746,43	+15,1		746,58	+12,5		+15,8	+ 9,8	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	756,50	+13,5		756,61	+16,2		756,52	+16,7		757,15	+13,7		+17,2	+10,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 7,873
3	759,85	+ 6,3		759,40	+ 9,2		758,71	+ 9,9		759,92	+ 6,6		+10,4	+ 4,1	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 6,588
	754,46	+10,6		754,43	+13,3		754,04	+13,8		754,72	+10,8		+14,3	+ 8,1	Moyenne du mois + 11,2.	

Recherches sur la quantité d'Azote contenue dans les Fourrages, et sur leurs Équivalens;

PAR M. BOUSSINGAULT.

En dosant l'azote contenu dans les différens fourrages, j'ai eu particulièrement en vue de rechercher une base qui pût servir de point fixe pour mesurer comparativement leur faculté nutritive.

Depuis long-temps les agronomes les plus distingués de l'Allemagne et de l'Angleterre ont essayé de résoudre cette importante question d'économie rurale. C'est dans ce but que Thaer et plusieurs autres observateurs ont donné comme résultat de leur expérience des nombres qui expriment les rapports en poids dans lesquels les différentes espèces de fourrages peuvent être substituées l'une à l'autre. Ces nombres sont de véritables équivalens; ils indiquent, par exemple, que telle quantité de foin ou de racines peut être remplacée par telle autre de feuilles ou de grains pour nourrir également soit un bœuf à l'engrais, soit un cheval de labour.

Toutefois, en examinant les équivalens de diverses sources, on remarque pour une même substance des différences très fortes. Il n'en pouvait être autrement; d'abord il est impossible que les observations qui ont servi à les établir aient été faites dans des conditions exactement semblables; de plus, il est fort difficile d'apprécier juste l'effet favorable ou nuisible que produit sur les animaux

un changement de régime alimentaire; il s'agit de dire si un bœuf a augmenté en chair, si un cheval a perdu ou gagné en vigueur; et malgré leur imperfection, ces nombres équivalens ont été utiles; et aujourd'hui encore ils dirigent les agriculteurs qui n'ont ni le loisir, ni les moyens de s'éclairer par leur propre expérience.

Toutes les substances végétales qui servent de nourriture aux animaux renferment une certaine quantité de matières azotées. On sait, par les beaux travaux de M. Magendie, que des alimens privés d'azote seraient impropres à entretenir la vie. Les expériences de ce célèbre physiologiste démontrent que les animaux soumis à un régime d'alimens non azotés, perdent leur embonpoint et finissent par mourir. Les farines des céréales contiennent un principe analogue par sa nature aux matières azotées d'origine animale. Ce principe, d'abord découvert dans le froment par Beccaria, a été désigné sous le nom de *gluten vegetabile*. Plus tard, Rouelle trouva dans la plupart des sucs végétaux une matière coagulable par la chaleur, et offrant, sous ce rapport, une certaine ressemblance avec l'albumine de l'œuf. C'est cette substance qu'Einhoff a nommée principe *végéto-animal*, et qu'il essaya de doser dans les analyses qu'il fit de plusieurs plantes alimentaires. Einhoff pensait, et tout le monde le croyait alors avec lui, que le sucre, la gomme, l'amidon, et le principe végéto-animal, formaient par leur réunion la partie nutritive d'un végétal. En partant de cette idée, il chercha à comparer la valeur nourrissante de certains végétaux, d'après les diverses quantités de ces matières dosées en masse.

A l'époque où Einhoff exécutait ses analyses, le fa

capital découvert par M. Magendie était inconnu. Aujourd'hui, il paraît bien avéré qu'une plante qui ne contiendrait avec sa fibre ligneuse que du sucre, de l'amidon, ou de la gomme, ne saurait être considérée comme aliment. On admet que sa vertu alimentaire réside principalement dans le gluten et l'albumine végétale qui peuvent s'y trouver; et tout nous porte à croire qu'une substance végétale est d'autant plus nutritive qu'elle contient une plus forte proportion de principes animalisés.

C'est ainsi, par exemple, que la qualité des farines des céréales croît avec la quantité de gluten qui y est renfermée; c'est parce que les légumineux sont plus riches en principes azotés que les céréales, qu'ils sont aussi bien autrement nourrissans. La conséquence de la discussion dans laquelle je suis entré, est que la faculté nutritive d'une substance végétale alimentaire doit être proportionnelle à la quantité d'azote qu'elle contient; il est vrai que toutes les substances azotées d'origine végétale ne peuvent pas être considérées comme nutritives. Il en est que la chimie nous fait connaître, et qui sont des poisons violens ou des médicamens énergiques; mais ces substances ne se rencontrent pas en quantité appréciable dans les plantes alimentaires; et dès qu'une matière végétale a été *acceptée* comme nourriture par les animaux, on peut en conclure qu'elle ne renferme aucun principe nuisible.

Nous admettrons donc que la propriété nourrissante des fourrages réside dans la matière azotée qu'ils contiennent, et que leur faculté nutritive est proportionnelle à la quantité d'azote qui entre dans leur composition. La suite de ce travail fera voir que les nombres

équivalens qui se déduisent de la richesse en azote fourrages se rapprochent souvent de ceux qui sont d nés par des moyennes de résultats pratiques. J'ai l lieu d'espérer que la table d'équivalens, dressée le principe théorique que j'ai établi, remplacera quelque avantage celle formée à l'aide des observat des cultivateurs, et que les nombres qui y repré tent les fourrages qui n'ont pas encore été l'objet d sais comparatifs ne seront pas infirmés par l'expérie

Dans mes recherches, je me suis borné à déter ner la quantité d'azote. J'ai négligé à dessein de ser les autres principes. Une analyse complète augmenté singulièrement la longueur du travail, ajouter beaucoup à son intérêt; le ligneux, la gom l'amidon, le sucre, qui sont des substances comm à presque tous les végétaux, ayant à peu de chose pr même composition, on eût presque toujours obtenu quantités semblables de carbone, d'hydrogène et d' gène; mais j'ai déterminé avec soin l'eau contenue la recherche de l'azote a toujours été faite sur des tières long-temps desséchées à la température de l bouillante. On a pu ensuite calculer les quantités pectives d'azote contenues dans les fourrages secs dans ceux qui n'auraient pas été desséchés.

J'ai cru devoir commencer par étudier le gluten froment; ce principe existe dans beaucoup de substa végétales, et ce qu'on désigne sous le nom d'albumi de caséum des plantes, n'en sont probablement qu légères modifications. La composition élémentaire gluten était d'ailleurs inconnue; on savait seulem qu'il renferme de l'azote.

;luten obtenu par le procédé de Beccaria est un
;e de différentes matières. Selon M. Berzélius, il
ıt de l'amidon qui a résisté au lavage, de l'albu-
du gluten, et un autre principe peu abondant
›n a nommé *gélatine végétale*. Pour obtenir le
, on traite par l'alcool bouillant le gluten de Bec-
on décante et on laisse refroidir. Pendant le re-
sement, la liqueur devient laiteuse; il se dépose
;omme et un peu de gélatine. On ajoute de l'al-
oid pour être certain de l'entière précipitation de
ıme; on filtre et on évapore.

séché à 100°, le gluten est très cassant, transpa-
l'un blanc légèrement jaune. Il brûle en commen-
se fondre et en répandant l'odeur que donnent
ı même circonstance les matières animales.

.r doser l'azote, j'ai fait usage dans toutes mes ex-
ces du procédé de M. Dumas.

›,300 de gluten ont donné, acide carbonique 0,586,
025.

0,300 ont donné, acide carbonique 0,581, eau

›,300 ont fourni, azote 36,1 centim. cub., tem-
ıre 8° C., barom. 741^{mm},0, tb. 12°,5.

0,300 ont fourni, azote 36,3 centim. cub., tem-
ıre 5° C., barom. 730^{mm},9, tb. 12°,5.

	I.	II.
Carbone........	0,540	0,535
Hydrogène......	0,075	0,076
Oxigène........	0,239	0,245
Azote..........	0,146	0,144
	1,000	1,000

Cette composition se rapproche de celle de l'albumine animale, telle qu'elle résulte de l'analyse de MM. Thénard et Gay-Lussac :

L'albumine contient :	carbone	0,529
—	hydrogène ..	0,075
—	oxigène	0,240
—	azote.......	0,157
		1,000

Je procéderai maintenant à la recherche de l'azote, et comme le foin sert ordinairement de point de comparaison, je commencerai par ce fourrage.

Le foin examiné est de bonne qualité et provient de prairies bien entretenues.

14gr,75, séchés pendant (1) neuf heures à la température de l'eau bouillante ont perdu 1g,95 d'eau = 0,132.

0g,600 de foin desséché ont donné, azote 8 c. cube 3, temp. 12°; barom. 740mm.

Le foin desséché contient azote 0,0118; le foin tel qu'il est employé en contient 0,0104.

Selon Thaer, une vache d'une grosseur moyenne, quand elle ne reçoit pas d'autre fourrage, doit avoir par jour 6 kilog. de foin pour se maintenir en vigueur. Il lui en faut 10 kilog. si elle est laitière. Dans la ferme que j'habite, on estime à 12 kilog. et demi la ration nécessaire à une vache laitière qui ne serait nourrie qu'avec du foin.

Nous représenterons l'équivalent de foin par 100;

(1) Toutes les dessications qui ont précédé la recherche de l'azote ont été faites de la même manière.

Trèfle.

› a été récolté dans un bon terrain, suffisam-
; on l'a coupé peu après la floraison; il a été
in temps très favorable.
e trèfle ont perdu à la dessication 2,50 d'eau

nt donné azote 10 c. cube 8, tempé. 13°; ba-
39mm.
e contient à l'état desséché, azote 0,0217; l
aire, 0,0176; son équivalent est 60.
› parties de trèfle coupé en fleur, pourront
dans la nourriture des animaux 100 parties de
aire. Thaer admet 90 pour l'équivalent du
lifférence des deux nombres provient en par-
ute de ce que le trèfle que j'ai examiné avait
séché.
quel on coupe le trèfle fait varier la perte qu'il
séchant; fauché au moment où il va fleurir,
r la dessication les quatre cinquièmes de son
pé à une époque plus avancée, il ne perd que
uarts. En prenant des résultats moyens, on
alement que 100 de trèfle se réduisent après la
. à l'air à 2[illegible] En appliquant cette donnée au
equel j'ai opéré, on trouve qu'à l'état vert il
ir 0,005 d'azote; son équivalent devient alors

Luzerne.

le luzerne séchée par un temps très favorable
à la dessication à 100° 4g,31 d'eau = 0,166.

0^g,600 ont donné, azote 8 c. cube, 5, température 9
baromètre 741^{mm}.

La luzerne desséchée contient, azote 0,0166; à l'ét
ordinaire, 0,0138. Son équivalent est 75.

Thaer donne encore pour l'équivalent de la luzern
90. Il est cependant bien reconnu que ce fourrage est u
peu inférieur au trèfle.

La luzerne verte éprouve en séchant à l'air une pert
à peu près égale à celle du trèfle : ainsi à l'état vert ell
doit contenir 0,003 d'azote; son équivalent serait alo
347.

Fanes de vesces séchées à l'air.

13^g,42 ont perdu à 100° 1^g,7 d'eau = 0,110.

0^g,600 ont donné azote 8 c. cube, tempé. 11°,5; bar
mètre 742^{mm}.

Ces fanes desséchées contiennent, à 100°, azote 0,015
à l'état ordinaire (séchées à l'air), azote 0,0141. Le
équivalent est 74.

Les fanes de vesces sont ordinairement fourrag
vertes. Thaer donne pour l'équivalent 116. Si l'on a
met que ces fanes perdent à l'air la moitié de leur poid
l'équivalent de Thaer devient 83.

Pailles sèches des céréales.

Voici les résultats que j'ai obtenus par l'examen d
pailles :

Froment : 15^{gr},27 ont perdu à 100° 2^{gr},94 d'eau =
0,193. 0^{gr},600 ont donné : azote 1,7 c. c., temp. 13°
barom. 747^{mm},8, therm. du bar. 13°.

Seigle : 14^{gr},17 ont perdu à 100° 1^{gr},75 d'eau = 0,122. 0^{gr},600 ont donné : azote 1,2 c. cub., tempér. 13°, barom. 747^{mm},0, therm. 13°.
Avoine : 12^{gr},26 ont perdu à 100° 2^{gr},58 d'eau = 0,210. 0^{gr},600 ont donné : azote 1,8 c. c., temp. 13°, barom. 744^{mm},8, therm. 13°.
Orge : 15^{gr},42 ont perdu à 100° 1^{gr},70 d'eau = 0,110. 0^{gr},600 ont donné : azote 1,3 cent. cub., tempér. 14°, barom. 750^{mm},5, therm. 14°.

Avec ces données, on trouve que

La paille de froment contient : azote, à l'état sec, 0,0030; à l'état ordinaire, 0,0020; équivalent 520.
La paille de seigle contient : azote, à l'état sec, 0,0020; à l'état ordinaire, 0,0017; équivalent 611.
La paille d'avoine contient : azote, à l'état sec, 0,0036; à l'état ordinaire, 0,0019; équivalent 547.
La paille d'orge contient : azote, à l'état sec, 0,0026; à l'état ordinaire, 0,0020; équivalent 520.

Les auteurs ne s'accordent aucunement sur la faculté nutritive de la paille; les uns, au nombre desquels on peut placer Davy, prétendent qu'elle n'est pas nourrissante, et que lorsqu'on la donne mêlée avec d'autres substances, elle est seulement utile comme *remplissage*. Les autres, comme Block, l'envisagent, au contraire, comme un véritable fourrage; cet agronome va même jusqu'à donner 200 pour l'équivalent des pailles. Mais, d'après ce qui se passe dans les fermes de l'Alsace, il est certainement impossible de croire que 100 parties de foin peuvent être remplacées par 200 parties de paille.

Néanmoins, les pailles de céréales doivent être considérées comme fourrage. Il y a des localités où, pendant tout l'hiver, le bétail ne reçoit pas d'autre nourriture mais soumis à un semblable régime les bestiaux diminuent considérablement en chair et en forces. Thaer, à qui ces remarques sont dues, ajoute que si on n'a pas observé partout la mauvaise influence de la paille comme fourrage, cela provient de ce qu'elle renfermait des herbages nutritifs, ou bien de ce que les épis retenaient encore du grain. Il arrive même quelquefois qu'on laisse avec intention une certaine quantité d'avoine avec la paille. En discutant les observations de Thaer, relatives à la nourriture des vaches par un mélange de foin et de paille, on trouve que l'équivalent ne peut pas être moindre que 400.

Pommes de terre.

Elles ont été récoltées dans un terrain très favorable à leur culture, et examinées peu de temps après leur sortie de terre.

30g ont perdu à la dessication 27g,70 d'eau = 0,923.

0g,500 desséchés ont donné, azote 7 c. cube 2, température 5; barom. 751mm,2.

La pomme de terre contient, azote, à l'état sec, 0,0180; à l'état ordinaire, 0,0037. Equivalent 281.

Thaer donne 200 pour cet équivalent; mais il faut observer que celles qu'il a soumises à l'observation étaient peu aqueuses.

Topinambours.

30g de topinambours ont perdu à la dessication 24g,23 d'eau = 0,755.

0g,500 de topinambours secs ont donné, azote 9 c. c. 3, temp. 6; barom. 743mm. Ils contiennent azote, à l'état sec, 0,0220; à l'état ordinaire, 0,0042. Équivalent 248. Block porte l'équivalent à 205.

Cette racine est généralement appréciée en Alsace; elle est considérée comme aussi nourrissante que la pomme de terre. Le topinambour convient parfaitement aux chevaux.

Choux-pommés blancs cultivés dans un terrain très bien fumé.

30g ont perdu à la dessication 27g,70 d'eau = 0923.

0g,500 de choux secs ont donné, azote 16 c. cube 7, therm. 7°; barom. 740mm.

Cette quantité d'azote paraissant extraordinaire, on a répété plusieurs fois l'analyse; les résultats ont toujours été très concordans.

Ainsi le chou renferme lorsqu'il est sec, azote 0,0370; à l'état ordinaire 0,0028. Équivalent 371. Selon Thaer, pour nourrir un bœuf à l'engrais, 30 à 35 livres de foin peuvent être remplacées par 150 livres de choux blancs; on en déduit pour l'équivalent du chou 429.

La richesse en azote du chou desséché indique qu'il doit être, à cet état, un aliment précieux : aussi prépare-t-on pour l'hiver des feuilles de chou séchées au four.

Carotte.

30g de carotte ont perdu à la dessiccation 26,28 d'eau = 0,876.

0g,500 de carotte séchée ont donné, azote 10 c. cub. 2, tempé. 5°; barom. 746mm.

Elle contient à l'état sec, azote 0,0240; à l'état ordi naire, 0,0030. Équivalent 347.

Thaer, d'après le résultat de sa pratique, donne 300 et Middleton 338, pour l'équivalent de la carotte.

Cette racine est regardée par tous les agriculteur comme un des meilleurs fourrages. Un cheval de labou qui reçoit par jour 8 livres de foin et 70 livres de ca rotte peut être entretenu en pleine vigueur.

Betterave.

La betterave que j'ai examinée est depuis long-temp cultivée en Alsace comme fourrage.

30g ont perdu à la dessication 27g,15 d'eau = 0,905

0g,500 de betterave desséchée ont donné, azote 11 c cube 2, tempé. 5° aro m. 740mm.

Elle contient azote, à l'état sec, 0,0270; à l'état or dinaire, 0,0026. Équivalent 400.

Einhoff et Thaer admettent pour équivalent de l betterave................ 460 }
Schmertz donne le nombre 333 } moyenne 397.

Navet.

30g de navet ont perdu à la dessication 27g,55 eau = 0,918.

0g,500 de navet sec ont donné azote 9 c. cube 8, tem péra. 5°; barom. 746mm.

Il contient à l'état sec, azote, 0,0220; à l'état ord naire, 0,0017. Équivalent 612.

Les auteurs sont très divisés sur l'équivalent du nave

Thaer, d'après sa pratique, donne le nombre	455	moy. 607.
En suivant les données d'Einhoff, le même auteur trouve	526	
Middleton adopte	800	
Murre déduit de ses observations le nombre	667	

Quoique le navet soit nn fourrage peu nourrissant, il peut être employé à engraisser le bétail; mais il faut alors le donner en proportion très forte. Dans certaines contrées de l'Angleterre, on a calculé qu'un bœuf à l'engrais devait recevoir par jour un tiers de son poids en navets. Dans la nourriture des vaches, Thaer remplace 22 livres de foin par 100 livres de cette racine.

Féveroles, petites fèves.

20^{g} ont perdu à la dessication $1^{g},58$ d'eau = 0,079.

$0^{g},600$ ont donné, azote 28 c. cube 0, temp. 9°,5; barom. 740^{mm}.

Elles contiennent sèches, azote, 0,0550; non desséchées, 0,0511. Équivalent 20.

Les féveroles sont considérées comme un aliment des plus substantiels; on les emploie pour engraisser les porcs. Leur équivalent n'a été donné par aucun auteur.

Pois jaunes.

20^{g} ont perdu à la dessication $3^{g},35$ d'eau = 0,167.

$0^{g},38$ ont donné, azote 22 c. cub., temp. 9°,2; baromètre 738,5.

Ils contiennent desséchés, azote, 0,0408; à l'état or-

dinaire, 0,0340. Équivalent 31. Block, en partant d
résultats pratiques, a donné pour équivalent des pois 30

Haricots blancs.

10g ont perdu à 100° 0g,50 d'eau = 0,050.

0g,522 ont donné azote, 19 c. cube 7, temp. 7°; ba
romètre 738mm,9.

Desséchés, azote 0,0430; non desséchés, 0,0408. Équi
valent 25.

Les haricots sont rarement employés comme fourrage
encore ne les donne-t-on qu'après qu'ils ont été cuit
Il est reconnu qu'ils sont très nourrissans, mais leu
équivalent n'a encore été donné par aucun praticien.

Lentilles.

10g ont perdu en séchant 0g,90 d'eau = 0,090.

0g,558 ont donné, azote 21 c. cube, therm. 9°; ba
rom. 733mm.

Desséchées, azote 0,0440; non desséchées, 0,040
Équivalent, 26.

Vesce sèche.

20g ont perdu à la dessication 2g,93 d'eau = 0,14

0g,608 ont donné, azote 26 c. cube 5, temp. 7°; ba
rom. 732mm.

La vesce contient, desséchée, azote 0,0513; à l'ét
ordinaire, 0,0437. Équivalent 24.

Elle est réputée un excellent fourrage; on la donn
aux chevaux après l'avoir broyée.

Tourteau de graines de colza.

C'est la graine exprimée, telle qu'elle sort du pressoir à huile. Le tourteau donné au bétail présente beaucoup d'avantages ; on l'associe ordinairement aux tubercules, tels que la pomme de terre, les navets, etc. Il est parfaitement établi que le tourteau ajouté en certaine quantité aux autres fourrages, augmente considérablement leur propriété nourrissante.

10^{g} ont perdu à la dessication 1^{g},05 d'eau = 0,105.

0^{g},500 ont donné azote 22 c. cube 7, temp. 5°; baromètre 748^{mm},8.

Le tourteau de colza contient sec, azote 0,0550; à l'état ordinaire, 0,0492. Équivalent 21.

Maïs.

Le maïs soumis à l'examen a été récolté en Alsace; j'indique cette circonstance, parce qu'il est possible que la qualité du grain ne soit pas la même sous tous les climats.

10^{g} de maïs ont perdu en séchant 1^{g},80 d'eau = 0,180.

0^{g},617 ont donné, azote 10 c. cube 3, temp. 9°; baromètre 738^{mm}.

Il contient desséché, azote 0,0200; à l'état ordinaire, 0,0164. Équivalent 63.

J'ai eu l'occasion de nourrir un grand nombre de mules qui travaillaient d'une manière continue; la ration de maïs était d'un demi-arroba (13 litr. environ). Durant leur séjour aux mines, les mules ne recevaient pas d'autre fourrage. Si l'on admet qu'une mule exige par jour

22 livres de foin, il en résulterait que l'équivalent du maïs doit être représenté par 59.

Sarrazin.

Le sarrazin examiné a été récolté dans les terrains sablonneux des environs de Haguenau.

10^g ont perdu en séchant $1^g,25$ d'eau = 0,125.

$0^g,490$ ont donné, azote 10 c. cube, temp. 7°; baromètre $742^{mm},1$.

Il contient à l'état sec, azote 0,0240; à l'état ordinaire, 0,0210. Équivalent 50.

Froment.

Il provient d'un terrain éminemment propre à la culture des céréales.

20^g ont perdu à la dessication $2^g,10$ d'eau = 0,105.

$0^g,600$ ont donné, azote 12 c. cube, temp. 7°; baromètre $734^{mm},5$.

Deux analyses ont confirmé ce résultat.

Le froment contient desséché, azote 0,0238; à l'état ordinaire, 0,0213. Équivalent 49. Ce nombre s'éloigne considérablement de celui qui a été adopté par Block; selon cet auteur, l'équivalent du blé serait 27.

Seigle.

20^g de seigle ont perdu en séchant $2^g,30$ d'eau = 0,110.

$0^g,606$ ont donné, azote 11 c. cube 7, temp. 7°; baromètre 733^{mm}.

Le seigle contient quand il est séché, azote 0,0229; à l'état ordinaire, 0,0204. Équivalent 51. Block prend pour l'équivalent du seigle le nombre 33.

Orge.

^{g} ont perdu à la dessication 2^g,65 d'eau = 0,132.
,623 ont donné, azote 10 c. cube 9, temp. 7° ; baro-
e 734^{mm}.
sséché, il contient, azote 0,0202 ; à l'état ordinaire,
76. Équivalent 59.
n Einhoff, l'équivalent de
rge est............... 69 }
k adopte le nombre..... 33 } équivalent moyen 54

Avoine.

i examiné l'avoine dans l'état où elle est donnée aux
aux.
^{g} ont perdu en séchant 2^g,48 d'eau = 0,124.
,630 ont donné, azote 11 c. cube 7, temp. 5°,5 ; ba-
tre 732^{mm}.
avoine contient séchée, azote 0,0222 ; à l'état ordi-
, 0,0192. Equivalent, 54.
off donne pour l'équiva-
nt de l'avoine.......... 83 }
: le porte à........... 39 } équivalent moyen 61

Farine de froment.

tte farine provient du froment examiné plus haut.
arines de céréales sont toujours données au bétail à
: de mélange ; quand les animaux ont à supporter
ravaux très pénibles, on en répand quelques livres
le fourrage ordinaire.
^{g} ont perdu en séchant 1^g,25 d'eau = 0,125.

0^g, ont donné, azote 11 c. cube, temp. 7°; bar mètre 742^{mm}.

Elle contient desséchée, azote 0,0260; non desséché 0,0227. Équivalent 46.

Farine d'orge.

C'est la farine de l'orge déjà examiné.

10^g ont perdu en séchant 1,30 d'eau = 0,130.

0^g,500 ont donné, azote 9 c. cube 3, temp. 5°; bar mètre 749^{mm}.

La farine d'orge contient desséchée, azote 0,0220; non desséchée, 0,0190. Équivalent 55.

Le tableau suivant renferme les résultats du trav dont je viens d'exposer les détails.

:ES.	Eau perdue pendant la dessication à 100°.	Azote dans la substance desséchée.	Azote dans la substance non desséchée.	Equivalens théoriques.	Equivalens pratiques.	AUTEURS qui ont donné les équivalens pratiques.
re	0,112	0,0118	0,0104	100	100	
coupé	0,166	0,0277	0,0176	60	90	Thaer.
	»	»	0,0050	208	»	
	0,166	0,0166	0,0138	75	»	Thaer.
e	»	»	0,0030	347	90	
ces sé-					»	
	0,110	0,0157	0,0141	74	83	Thaer.
nent	0,193	0,0030	0,0020	520	400	
gle	0,122	0,0020	0,0017	611	400	
ne	0,210	0,0036	0,0019	547	400	
	0,110	0,0026	0,0020	520	400	
erre	0,923	0,0180	0,0037	281	200	
r	0,755	0,0220	0,0042	248	205	Block.
iés	0,923	0 0370	0,0028	371	429	Thaer.
	0,876	0,0240	0,0030	347	319	Thaer 300, Midleton 338.
	0,905	0,0270	0,0026	400	397	Einhoff, Thaer, Schwartz.
	0,918	0,0220	0,0017	612	607	Einhoff, Thaer, Midleton, Murre.
	0,079	0,0550	0,0511	20	»	
	0,167	0,0408	0,0340	31	30	Block.
ıcs	0,050	0,0430	0,0408	25	»	
	0,090	0,0440	0,0400	26	»	
	0,146	0,0513	0,0437	24	»	
colza	0,105	0,0550	0,0492	21	»	
	0,180	0,0200	0,0164	63	59	
	0,125	0,0240	0,0210	50	»	
	0,105	0,0238	0 0213	49	27	Block.
	0,110	0,0229	0,0204	51	33	Block.
	0,132	0,0202	0,0176	59	54	Einhoff, Block.
	0,124	0,0222	0,0192	54	61	Einhoff, Block.
ment	0,123	0,0260	0,0227	46	»	
e	0,130	0,0220	0,0190	55	»	

es substances qui figurent dans le tableau qui
; en est qui sont presque exclusivement em-

ployées à la nourriture des hommes. Il peut être util comparer entre eux ces différens alimens sous le rap de l'azote qui s'y trouve : c'est pour faciliter cette paraison que j'ai formé le tableau suivant. Je me pro de lui donner de l'extension lorsque mes occupation le permettront. Je prends pour base la farine de fro dont l'équivalent sera représenté par 100. Comm bulbes, les racines et les feuilles peuvent être mo lorsqu'elles ont été desséchées à 100°, je désigne ces tières sèches par le nom de farine.

Substances.	Equivalens.
Farine de froment	100
Froment	107
Farine d'orge	119
Orge	130
Seigle	111
Sarrasin	108
Maïs	138
Féveroles	44
Pois jaunes	67
Haricots blancs	56
Lentilles	57
Choux pommés blancs	810
Farine de choux	83
Pommes de terre	613
Farine de pommes de terre	126
Carotte	757
Farine de carotte	95
Navets	133[illegible]

*'nition des mots Quantité et Intensité élec-
triques, tirée d'expériences directes;*

PAR M. PELTIER.

on prend un couple voltaïque de deux fils fins, et cuivre, plongé dans l'eau commune, et dont le ı cuivre aurait 300 mètres de long, il y a, comme ait, un courant continu dans ce circuit fermé. Si résente ce fil au dessus d'une aiguille aimantée, l'ai- le ne sera pas déviée, l'action du courant n'étant pas ante pour vaincre son inertie. Mais si l'on entoure aiguille de 100 ou 200 tours, il y aura déjà une dé- on notable; si on pousse la multiplicité des tours u'à 2000, la déviation ira jusqu'à 60°. Par cette ré- ication du fil autour d'une aiguille ou d'un système uilles, on a formé l'instrument nommé *multiplica-* . Dans cette expérience si connue on n'a changé ni é le courant primitif; on a seulement produit une ıtité factice en le ramenant 2000 fois autour d'une ai- e aimantée, pour qu'il agisse comme la quantité iitive multipliée par 2000. Il est bien évident dans expérience que c'est par la *quantité* que la puis- e d'action a été augmentée, et non par une autre mo- ation. Nous devons donc constater que l'augmenta- d'action sur le magnétisme est le produit de la *ntité*.

i on prend un élément thermo-électrique zinc et cui-

vre de cinq millimètres carrés, et si après avoir chauffé l'une des soudures à 40°, on ferme le circuit par le multiplicateur que nous venons de former, l'aiguille ne sera nullement déviée ; l'électricité ne passera pas. Mais si on retranche 1800 tours et que l'on racourcisse d'autant le conducteur, le multiplicateur réduit à 200 tours commencera à donner des déviations notables. Si on le réduit à dix tours, et mieux encore à un seul tour, formé d'une lame de cuivre contenant autant de substance que les 200 tours, la déviation aura augmenté considérablement, et sera portée jusqu'à 60° dans ce dernier instrument. Il résulte de cette seconde expérience, que la quantité produite par ce couple thermo-électrique est deux mille fois plus grande que celle du couple hydro-électrique ci-dessus, puisqu'on obtient la même déviation avec un tour qu'avec la quantité factice que donne la réduplication des tours. Dans la première expérience, la longueur du fil conducteur était facilement parcourue par le courant hydro-électrique ; l'inertie de la matière était vaincue sans difficulté et sans perte appréciable du courant. Dans la seconde expérience, cette inertie n'a pu l'être ; la puissance d'action a été insuffisante, et il a fallu réduire le circuit à de très petites dimensions, pour que l'électricité produite pût la traverser. Il y a donc deux états bien distincts qu'il ne faut pas confondre. Agir par la *quantité* ; vaincre l'inertie des conducteurs, par une intensité de puissance indépendante de la *quantité*.

L'ouvrage de M. Becquerel contient une de mes anciennes expériences (2e N. 494), qu'il est nécessaire de rappeler. J'ai fait une quintuple hélice, c'est-à-dire, que

sur une hélice de 240 tours, j'ai superposé une seconde hélice en tout semblable, mais isolée de la première; puis j'en ai superposé une troisième, une quatrième et enfin une cinquième. Cette quintuple hélice est construite de manière que l'on peut réunir les bouts homologues et ne former alors qu'une hélice de 240 tours, ayant cinq fois plus de substance; ou, réunissant la fin de la première au commencement de la seconde, la fin de celle-ci au commencement de la troisième, et ainsi de suite, on forme une hélice de 1200 tours, c'est-à-dire, cinq fois plus longue, mais ayant cinq fois moins de substance dans chaque spire. Lorsqu'on immerge un barreau aimanté dans cet appareil pour produire un courant d'induction, selon qu'on se sert de l'un ou de l'autre de ces deux arrangemens extrêmes, on obtient des résultats exactement inverses. Si l'on prend un multiplicateur d'un seul tour, la déviation croît comme le nombre d'hélices réunies par les bouts homologues, c'est-à-dire, comme la quantité de substance modifiée: si une hélice donne 5°, je suppose, deux hélices donneront 10°, et les cinq hélices 25° proportionnels. Lorsqu'on remplace cet électromètre par un multiplicateur de 2000 tours, qui offre par la longueur de son fil une résistance à la propagation électrique, l'emploi d'une hélice a donné tout autant que les cinq hélices; 35° dans les cinq cas.

Au lieu de réunir les cinq hélices par les bouts homologues, je les ai réunies ensuite en pile; la quantité électrique fut la même avec une ou cinq hélices en pile, et l'électromètre d'un tour ne donna toujours que 5°, tandis que le long multiplicateur augmenta avec le nombre

d'hélices en pile et l'aiguille pirouetta dès la quatrième. En interposant un siphon d'eau pour augmenter la mauvaise conductibilité, j'eus pour résultat : 2°, 3°,5, 5°, 9°, 12°. Plus les résistances sont grandes, plus les différences deviennent notables.

Je fis une autre hélice multiple dont les fils étaient de grossseurs différentes et mesurées. Le résultat fut encore que la *quantité* était donnée par la masse, et cet autre état nommé *intensité*, l'était par la réduplication des spires.

J'ai répété les mêmes expériences avec les piles hydro et thermo-électriques ; elles ont donné des résultats analogues ; la *quantité* dépendait de celle de la masse altérée dans un élément, et l'*intensité* du nombre des couples interposés, subissant les mêmes altérations ; j'en donnerai quelques exemples :

Cinq centimètres carrés d'un couple voltaïque, immergés dans de l'eau acidulée ont donné 20 degrés proportionnels :

10 cent. carrés,	40°
15	60°
20	80°

Le conducteur était court et très large, pour n'avoir pas à tenir compte de la résistance avec une pile de six couples de cinq centimètres carrés, le mesureur donna 20° avec un seul comme avec les six couples. Il n'y a de différence en plus qu'autant que l'arc interposé présente des résistances, et de différences en moins que si le liquide est mauvais conducteur.

Dans le premier cas, les résistances sont plus faciles

acues par une pile que par un seul couple; dans , le nombre des couples est d'autant plus pré- à la *quantité* du circuit complet, que le li- la pile étant plus mauvais conducteur, ils jouent simples alternatives.

: interposé conduit fai[illegible]nent, l'augmentation par l'immersion diminue, et enfin si le conduc- rès résistant, la plus grande immersion devient ite; il faut une autre disposition pour obliger à même quantité d'électricité, comme l'indiquent ux suivans :

centim. de de large, nge	En interposant un fil d'argent de 2 décim. de long et de demi-millim. de section, le mesureur a donné	Température du fil mesurée avec une pince thermoscopique.
entim.	40°	10° galvan.
	45°	20°
	50°	28°
	55°	32°
	60°	35°

ntité qui passe n'est plus proportionnelle à la immergée, comme dans le premier exemple. s ici deux tableaux d'expériences qui serviront us les doutes, s'il en restait :

Nombres des couples en action.	Degrés d'un galvanomètre de 430 tours avec les nombres proportionnels aux forces, après avoir fait passer le courant par des diaphragmes en platine interposés dans une auge pleine d'eau.							
	0 diaphragme.		1 diaphragme.		2 diaphragmes.		3 diaphragmes.	
	Degrés.	Forces.	Degrés.	Forces.	Degrés.	Forces.	Degrés.	Forces.
	5°	5	3°	3	2°	2	1°	1
2	40	102	21	21,2	14	14	12	12
3	60	391	32	43,5	24	25	20	20
4	65	519	42	123	32	48,5	26	28
5			50	228	40	102	31	44
6			55	302	45	160	35	64

L'inspection de ce tableau prouve que pour avoir le même nombre de degrés après un nombre différent d'alternatives, il faut modifier la source électrique.

Les expériences suivantes ont éte faites avec deux couples voltaïques longs de 16 centimètres et larges, l'un de cinq, l'autre d'un centimètre.

Nombre de centimètres immergés dans l'eau de Seine.	Courant du grand couple seul mesuré par une aiguille de 10 centim. non proportionnelle.	Idem du petit courant seul.	Idem les deux réunis.	Degrés du galvanomètre de 430 tours mesurant le courant qui a traversé les diaphragmes en platine.					
				1		2		3	
				Avec un couple.	Avec deux.	Avec un couple.	Avec deux.	Avec un couple.	Avec deux.
1	14°	4°	12°	21°	50°	16°	32°	12°	22°
2	21	6	13	id.	id.	id.	id.	id.	id.
3	23	7	14	id.	id.	id.	id.	id.	id.
4	24	8	15	id.	id	id.	id.	id.	id.
5	25	9	16	id.	id.	id.	id.	id.	id.
16	36	19	26	id.	id.	id.	id.	id.	id.

Il faut laisser entre chaque expérience le temps néssaire au courant en retour, pour que l'équilibre soit tabli. La seconde et la troisième colonne montrent le la *quantité* augmente avec la surface immergée du uple : la quatrième montre la quantité diminuée par mion de deux couples inégaux. Le contraire a lieu en terposant l'auge et ses diaphragmes : le plus ou moins immersion du grand couple est absolument indifférent, ais si à ce premier couple on ajoute le second, la quanté d'électricité traversant l'obstacle est plus que doublée, quoique la quatrième colonne démontre que la uantité réelle a diminué. Il est même inutile de plonr les couples ; les liéges mouillés suffisent pour obteir le maximum d'effet sur le galvanomètre ; mais la rande aiguille a cessé alors d'être influencée.

Ces expériences démontrant l'identité du courant lectrique, soit comme quantité, soit comme nature péciale, quelles qu'en soient les sources, il nous paraît vident que les électricités sorties de chacun des élétens se neutralisent complétement dans une pile régulère, de telle manière que si elle formait un circuit arfaitement identique dans toutes ses parties, chacun es conducteurs d'un élément à l'autre serait traversé par es courans exactement semblables : mais cette uniformité héorique ne peut exister dans nos expériences, nous somes forcés de rompre cette uniformité de construction et 'effet pour y interposer nos appareils. L'élément cuivre insi séparé dans sa moitié pour y recevoir ces derniers, 'offre plus au premier élément zinc qu'il entoure une onductibilité égale aux autres élémens cuivre. La eutralisation de deux élémens ainsi séparés se fera par

les deux routes ouvertes à des conditions diffé
l'appareil interposé et la pile elle-même en ra
leur conductibilité. La pile ayant toutes ses électri
térieures neutralisées, n'ayant de libres que ce
deux élémens extrêmes, elle en devient alors con
d'autant plus médiocre qu'elle contiendra plus
ples intermédiaires, qui ne sont pour ces électrici
des alternatives placées dans un liquide; alternati
augmenteront les chances de passage par l'arc in
entre les deux portions séparées de l'élément
M. de la Rive a déjà indiqué cette explication de
mais sans l'appuyer de faits assez directs pour
recevoir comme elle le mérite.

Maintenant quel est cet état particulier qu'on
intensité? Le courant *intense* a-t-il des qualités
les? La cause qui le produit est-elle différente
d'un coûrant faible? La réponse est maintenant
J'avais d'abord pensé qu'il en était ainsi d'après q
résultats encore un peu obscurs, et j'avais compa
tensité électrique à l'*intensité lumineuse*, pens
l'onde électrique avait plus d'amplitude dans
d'énergie. C'est alors que peu satisfait d'une
tion *à priori*, j'ai voulu éclaircir la question
faits, et laisser le moins possible aux erreurs du
nement. C'est dans cette vue que j'ai fait une sui
périences avec des élémens simples ou en piles
moins nombreuses dans les trois ordres de prod
action chimique, action calorifique et induction
tique et dynamique, et que j'ai reconnu que to
fois que des quantités égales et mesurées, quell
soit l'intensité, traversaient les corps, les résultats

exactement les mêmes, soit comme influence magnétique, calorifique ou chimique : ainsi lorsqu'une quantité mesurée par une déviation de 20° traversait un corps quelconque, l'effet était le même, soit que cette quantité provienne d'un seul élément ou de cinquante.

D'après ces résultats d'expérience, j'abandonnai l'idée d'une qualité particulière formant l'*intensité;* elle ne fut plus pour moi que l'effet de l'obstacle à l'équilibration en retour par les alternatives interposées en pile, équilibration qui se faisait plus librement par le complément du circuit que par celui de la pile.

D'après ce qui précède, le mot *intensité* appliqué à l'électricité en mouvement, est une mauvaise expression, puisqu'elle suppose dans cette électricité une modification qui n'existe pas, qui n'existe que dans l'appareil en s'opposant au rétablissement d'équilibre par sa rétrogradation. En conservant ce mot, tout impropre qu'il est, l'*intensité dynamique* n'indiquera plus de modification électrique, mais une disposition particulière de l'électromoteur. On comprendra facilement alors l'énorme différence qu'il doit y avoir entre les piles hydro-électriques ou celles d'induction pour produire cet état dénommé *intensité dynamique;* les premières composées d'alternatives liquides et métalliques, les dernières étant toutes métalliques doivent inévitablement offrir des obstacles à des degrés fort différens.

Expérimenter avec l'électricité, c'est interposer dans le circuit des corps de diverses natures, présentant des résistances inégales que l'on vainc en variant le nombre des couples de la pile, si l'on tient à l'égalité du courant. C'est là que réside la cause d'erreur; on s'occupe

de l'objet en expérience et l'on néglige de tenir compte des changemens que l'on a fait subir à l'électromoteur, à cet appareil que l'on comprend généralement fort mal. Lorsque dans un conducteur liquide on interpose un diaphragme en platine, ce n'est pas avec le même électromoteur qu'on peut rétablir la quantité primitive, comme nous l'avons vu plus haut; lors donc qu'on place un second diaphragme, on ne peut rien induire de la moindre diminution qu'il apporte au courant relativement au premier, puisque le courant n'est plus et ne peut pas être le même. Il n'y a là ni tamisage, ni particularité du courant, mais un simple rapport de résistance dans l'équilibration de l'électricité en mouvement.

Si on ne change rien dans l'électromoteur, et qu'on tienne compte seulement des quantités qui traversent en supputant et calculant sur leurs diminutions respectives, le même raisonnement s'y applique. Le nombre diminué qui passe par l'auge fait équilibre au nombre augmenté qui traverse la pile; l'une comme l'autre de ces deux quantités, différentes par le nombre, sont égales par l'*intensité*, puisqu'elles se font équilibre; mais comme une plus grande quantité d'électricité ne peut traverser un conducteur sans y trouver une augmentation de résistance, le courant rétrograde devenu plus nombreux a cette plus grande résistance à vaincre: puisqu'il la vainc, il est plus intense, et conséquemment celui qui lui fait équilibre le sera devenu également, tout diminué qu'il est. Ainsi l'expérience subséquente faite avec un courant ne marquant plus que 20°, je suppose, y trouvera une puissance plus grande pour vaincre les résistances, que lorsqu'il était noté par 40°, la perte des

o° sera proportionnellement moindre que celle des o°.

Les arcs liquides sont comme les arcs métalliques, conducteurs en raison de leur section ; tout ce que je iens de dire des résistances par les diaphragmes interosés, s'applique aux résistances créées par la diminuion du diamètre de l'auge ou par son extension en longueur. Un nouveau partage a lieu, et l'intensité augnente ou diminue comme les résistances nouvelles, soit avec le même électromoteur, soit avec l'électromoteur modifié. C'est en négligeant de tenir compte de ces lois l'équilibre des deux voies coexistantes et inverses, ouvertes en même temps à l'électricité produite, que M. Matteucci a cru trouver des anomalies nouvelles dans les résultats inévitables qui pouvaient être exactement prévus.

Si nous avons été assez heureux pour bien faire comprendre l'effet naturel de ce partage des courans électriques, on n'isolera plus les observations faites sur le conducteur interposé et servant à nos expériences, de ce qui se passe dans les conducteurs électromoteurs : on comprendra que tout est solidaire dans un circuit électrique. J'aurai l'honneur de vous soumettre dans peu de temps le résultat de mes recherches sur la cause des différences considérables qui existent entre le courant et l'action chimique sur les métaux.

Note sur la Propagation du Courant Electriqu à travers les Liquides et les Lames Métal liques ;

Par M. Charles Matteucci.

I. Dans un dernier mémoire, que M. Arago m'a fa l'honneur de communiquer à l'Académie royale d sciences, j'ai déduit d'une série d'expériences qui s trouvent exposées, la conclusion suivante : « Ce n'e « pas dans tous les cas que le courant électrique qui tr « verse une lame métallique est diminué d'une quai « tité d'autant moindre que son intensité est pl « grande. » En poursuivant ces recherches je suis pa venu à mieux déterminer ce résultat eu égard aux circo stances principales qui exercent une certaine influen sur l'intensité du courant d'une pile. La note qu'on lire est détachée d'un travail plus étendu sur la proj gation du courant électrique dans les liquides, trav que je fais tous mes efforts pour compléter le mie possible. La pile dont j'ai fait usage était une pile à c lonnes dont les disques soudés ensemble avaient o^m, de diamètre. Le canal rectangulaire dans lequel le co rant était transmis, était de bois vernissé et de o^m,02 côté. Le courant débouchait dans le liquide par de fils de platine d'un millimètre de diamètre plongés d'u quantité constante de longueur, qui était un centimèt La lame de platine à travers laquelle le courant ét

ismis avait les mêmes dimensions du canal, et se avait constamment à la moitié de la couche liquide rcourue par le courant. Je commencerai d'abord par poser les résultats obtenus en étudiant l'influence du nbre des couples de la pile sur l'intensité du courant nsmis, soit par un milieu tout liquide, soit par le me milieu séparé à la moitié par une lame de platine. longueur du canal liquide était $0^m,44$ dans l'expénce que je vais rapporter : le liquide de la pile était l'eau légèrement salée, et celui du canal de l'eau de its simplement. Voilà le tableau :

	Nombre des couples.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
I.	1	0°	0°
	2	2°	1°
	3	3°	2°
	4	4°	3°
	5	5°	4°
	10	12°	10°
	15	22°	18°
	23	34°	26°
	30	42°	32°

En faisant l'eau du même canal légèrement acidulée c de l'acide sulfurique, les déviations sont les suivan- :

	Nombre des couples.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
II.	1	0°	0°
	2	4°	2°
	3	7°	4°
	4	18°	8°
	5	40°	14°
	6	64°	32°
	7	90°	48°
	8	90° exc.	68°

Si au lieu de $0^m,44$ la longueur du canal devient $0^m,95$, le résultat varie de la manière suivante en laissant le liquide du second tableau :

	Nombre des couples.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
III.	2	à peine visible,	0°
	3	2° exc.	1°
	4	8° exc.	6°
	5	19°	14°
	6	30°	20°
	7	38°	26°
	8	42°	34°

Je dois encore exposer les résultats obtenus en étudiant le même courant, dû à un nombre constant de couples en lui faisant parcourir des longueurs différentes de

liquide. La pile était de douze couples, et le liquide du canal était de l'eau de puits.

Longueur de la couche liquide.		Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
IV.	$0^{m},90$	9^{0}	7^{0}
	$0^{m},45$	13^{0}	10^{0}
	$0^{m},22$	21^{0}	14^{0}

Après un certain temps d'action la même pile m'a donné :

Longueur de la couche liquide.		Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
V.	$0^{m},90$	5^{0}	4^{0}
	$0^{m},45$	8^{0}	6^{0}
	$0^{m},22$	16^{0}	11^{0}
	$0^{m},11$	24^{0}	15^{0}

Enfin je donnerai encore deux derniers tableaux dans lesquels les rapports entre les nombres des couples et la longueur de la couche liquide se trouvent mieux déterminés. Le liquide du canal est de l'eau de puits :

	Nombre des couples.	Longueur de la couche liquide.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
VI.	8	0m,22	12°	8°
	9	0m,22	14°	10°
	10	0m,22	15°	10° exc.
	8	0m,11	18°	12°
	10	0m,11	28°	20°
VII.	12	0m,44	12°	10°
	14	0m,44	15°	13°
	16	0m,44	18°	16°
	26	0m,44	28°	26°

En comparant tous les résultats contenus dans ces tableaux on parvient aisément aux conclusions suivantes :

1° La perte qu'un courant éprouve en traversant une lame métallique interposée dans un canal liquide qu'il parcourt, diminue proportionnellement à l'accroissement de son intensité, lorsque cet accroissement se fait par un plus grand nombre de couples.

2° La transmissibilité d'un courant s'accroît très rapidement proportionnellement au nombre des couples.

3° Lorsqu'on accroît l'intensité du courant, ou en donnant au liquide une plus grande conductibilité, ou en diminuant la longueur de la couche liquide, on trouve que pour un même courant dû à un même nombre de couples, la perte qu'il fait dans son passage à travers un liquide et une lame métallique s'accroît proportionnellement à son intensité, dans le cas où cet accroissement

d'intensité s'obt[illegible]t, ou par une plus grande conductibilité du liquide, ou par une moindre longueur de la couche du premier liquide. C'est ainsi que dans le premier tableau un courant de 40° dû à trente couples est réduit à 32, dans son passage à travers la lame; tandis qu'on voit dans le second qu'un courant de 42° dû à 5 couples et transmis par un liquide bon conducteur est réduit à 14, par le même passage à travers la lame. De même on voit dans les quatrième et cinquième tableaux que lorsque l'intensité du courant est due à la moindre longueur de la couche liquide traversée, la perte éprouvée par son passage à travers une lame cesse de diminuer proportionnellement à l'accroissement de son intensité. Les sixième et septième tableaux conduisent très clairement à cette dernière conséquence, et font bien voir la différence qu'il y a dans la transmissibilité du courant par un liquide et une lame suivant que son intensité s'accroît, ou par un plus grand nombre de couples de la pile, ou bien par la meilleure conductibilité du liquide, et la moindre longueur de la couche liquide parcourue. J'ai encore comparé deux piles tout-à-fait identiques, mais chargées, l'une avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, l'autre d'eau acidulée par un mélange d'acide nitrique et sulfurique. L'intensité du courant transmis soit par une couche toute liquide, soit par la même couche ayant une lame de platine interposée, se trouve bien moindre pour la seconde pile que pour la première. Un tel résultat confirmerait encore le rapport déjà établi entre la tension de la pile et la propagation du courant dans le liquide et à travers les lames. Je dis que cela confirmerait ce rapport, puisqu'on sait par d'anciennes expériences et même par d'autres

publiées dernièrement par M. Nobili, que l'aci que tend à affaiblir la tension électrique dévelopj l'eau et le zinc. Du reste c'est un point encore t cile pour la science des courans électriques, ce liaison entre la *quantité* et l'*intensité* du couran que. C'est ainsi qu'en appelant intensité du co puissance *électrolytique,* comme l'a très bien dé célèbre Faraday, celle qui est due à l'intensité d chimique développant le courant, il reste encor tre élément à étudier, celui que j'ai appelé la *v* courant. En effet l'action magnétique d'un co parcourt un liquide n'est pas égale, soit qu'il y s mis par des lames de platine, soit par des fils métal. Pourtant dans les deux cas la même qua lectricité est *définitivement* développée et tran l'est par une même intensité originale.

II. J'exposerai encore un fait que j'ai étudié ment à la suite des expériences déjà citées sur la tion du courant dans les liquides. Nous savons l'intensité du courant électrique est diminuée doit parcourir une couche liquide plus ou moin mais nous ignorons l'influence déterminée du r quide dans lequel les *électrodes* sont plongés. riences que j'ai rapportées montrent bien que fluence n'est pas à négliger. Les deux électrode les deux fils de platine déjà décrits se trouvent distance constante et liés solidement au tube de même courant était transmis dans le même l large. Le bassin était circulaire et de $0^m,24$ de la pile était de six couples, et le liquide était c puits. Voilà les résultats obtenus :

Courant dans le bassin.			Courant dans le canal, longueur $0^m,24$.			Courant dans le même canal derrière les électrodes.		
...°	16° exc.	17°	8°	8°	8°	8° exc.	id.	id.

On s'aperçoit déjà par ces trois expériences de l'in- ...ence exercée par la masse liquide à travers laquelle ...sse un même courant. J'ai diminué la distance entre les ...ux électrodes en la réduisant à $0^m,045$, et j'ai obtenu ...ns le bassin 18, et 16 dans le canal. Cette différence de ...nsibilité entre une grande masse liquide et un ca- ...l étroit, mais également long, décroît proportionnel- ...ment au décroissement de sa longueur. On voit en- ...e que le liquide placé derrière les électrodes est pres- ...e sans influence. J'ai encore comparé cette différence ...employant pour électrodes, dans un cas les fils de pla- ...e déjà décrits, et dans un autre, deux lames de platine ...gés de $0^m,005$, et découvertes sur $0^m,02$ de hauteur. La ...ance entre les électrodes était de $0^m,05$, et la pile de ...couples. Le canal avait $0^m,05$ de longueur, et le bas- ...circulaire avait $0^m,22$ de diamètre; le liquide était de ...u de puits; voilà les résultats :

Dans le bassin avec les lames	38°	38°	40°
Dans le canal avec les lames	34°	34°	34° exc.

Avec les fils dans le bassin	24° exc.	25°
Avec les fils dans le canal	20°	22°

En redoublant le nombre des couples, on a dans le ...sin et avec les lames 76°, et dans le canal 70°. En ...longeant la distance des électrodes à $0^m,16$, j'obtiens ...ns le bassin 72° 72° 72°, et dans le canal 42° 42° 42°.

Voilà la plus grande différence de transmissibilité que j'ai observée : elle dépend donc principalement de la longueur de la couche liquide que le courant doit parcourir et s'accroît, quoique faiblement, avec le nombre de couples qui composent la pile. Enfin j'ai employé un liquide acidulé avec de l'acide sulfurique pour conduire le courant. Voilà les résultats obtenus avec deux piles, l'une de quatre couples et l'autre de huit, en tenant les électrodes à 0^m,16 de distance entre eux.

Pile de 4 couples.		Pile de 8 couples.	
Dans le bassin.	Dans le canal.	Dans le bassin.	Dans le canal.
32° 32°	30° 30° exc.	86° 82°	72° 68°

On voit donc que la conductibilité plus grande du liquide affaiblit la différence de transmissibilité entre le même liquide contenu, ou dans un grand bassin, ou dans un canal étroit ; la tension de la pile ne cesse pourtant d'accroître cette différence.

Il y aurait encore à examiner l'influence exercée ce phénomène par la masse liquide qui est à côté ou au dessous des électrodes. Je suis par là bien loin d'avoir étudié complétement ce phénomène, mais autant que je pourrai, je ne cesserai de le poursuivre. Toutefois, on voit clairement par les seules expériences rapportées que le courant électrique en se propageant dans le liquide subit une diffusion d'autant plus grande que la longueur de la couche liquide à parcourir est plus étendue, que la tension de la pile est plus grande et que la conductibilité du liquide est moindre.

Florence, 1er février 1836.

ur la Nature de l'Indigo et sur la véritable Composition de quelques Produits auxquels il donne naissance ;

PAR M. J. DUMAS.

Il y a quinze ans, j'ai essayé pour la première fois analyse de l'indigo. Je l'ai reprise dans une occasion lus récente, il y a cinq années environ, en m'aidant de uelques méthodes nouvelles et plus sûres que celles ont je m'étais servi précédemment. Ces recherches ne l'avaient pas satisfait, et il me tardait de trouver le loisir nécessaire pour reprendre ce travail avec toute l'assiduité qu'il exige.

Après six mois de recherches que j'ai multipliées, que j'ai variées autant que je l'ai pu, je viens en présenter à l'Académie un résumé succinct.

La matière colorante bleue de l'indigo est formée de rbone, d'oxigène, d'azote et d'hydrogène, dans des roportions que j'ai établies déjà, comme étant représentées par les nombres suivans :

Carbone.........	73,0
Hydrogène.......	4,0
Azote...........	10,8
Oxigène.........	12,2
	100,0

De nouvelles analyses m'ayant prouvé que ces rapports

étaient exacts, j'ai cherché à fixer, par quelque p
certain, la valeur de l'équivalent chimique de l'i
afin d'avoir une base qui permît de traduire ces m
en formule.

On sait que l'indigo se dissout dans l'acide sulf
que la dissolution ainsi obtenue forme avec les ba
nérales des sels bleus, et quoique M. Berzélius
gardé ces sels comme étant des laques, que M. Mi
lich y ait considéré l'indigo comme jouant le rôl
de cristallisation, il était permis de s'en former u
tre idée.

J'étais convaincu depuis long-temps que je tro
en ces sortes de sels des composés analogues à ce
l'on obtient en traitant l'acide sulfurique par l'al
les bases; j'étais convaincu, en un mot, que je t
rais dans l'indigo une matière analogue à l'alcool,
prit de bois, et à tant d'autres corps actuellemen
gés dans ce groupe.

Pour s'en assurer, il fallait une analyse exacte d
que sel bleu produit par l'indigo. Mais comment é
un sel de cette nature à un état de pureté suffisan
oser se confier à son analyse? Cette difficulté m'a
temps arrêté, mais j'espère néanmoins l'avoir lev
fait plus de trente analyses sur des produits tous p
séparément, et j'ai obtenu des résultats suffisa
constans, pour avoir le droit de dire que l'ind
comporte comme l'alcool, en ce sens qu'un atom
digo se combine avec deux atomes d'acide sulfuriq
produit ainsi l'acide bleu, connu sous le nom de b
Saxe, et que j'appelle *acide sulfindylique.*

L'acide sulfindylique forme avec la potasse un

nt l'eau cristallisable en paillettes fines et soyeu
un bleu très foncé.

oduit avec la baryte un sel peu soluble à froid,
uble à chaud, et qui se sépare de ses dissolutions
en gros flocons pendant leur refroidissement.

analyse de ces deux sels, il résulte incontestable-
que la formule de l'indigo doit être représentée

$$C^{32}\ H^{10}\ Az^{2}\ O^{2},$$

remarquera, avec intérêt sans doute, que l'on
dans cette formule les deux atomes d'oxigène qui
rencontrés jusqu'ici dans tous les alcools con-

ide sulfindylique renferme

$$C^{32}\ H^{10}\ Az^{2}\ O,\ 2\ S\ O^{3}.$$

in le sulfindylate de baryte et celui de potasse sont
de

$$C^{32}\ H^{10}\ Az^{2}\ O^{2},\ S\ O^{3} + K\ \ O,\ S\ O^{3}$$
$$C\ \ H^{32}\ Az^{2}\ O^{2},\ S\ O^{3} + Ba\ O,\ S\ O^{3}.$$

me demandera, sans doute, si l'indigo entre en
dans les composés ou bien s'il perd un atome
comme l'alcool en pareille circonstance?

s analyses laissent ce point dans le doute. Celle du
potasse s'accorde très bien avec la supposition que
go perdrait un atome d'eau. Celle du sel de baryte
inerait l'opinion contraire.

tte incertitude, qui tient à la difficulté d'obtenir ces
dans un état de pureté parfait et point à l'analyse
e, quoiqu'il s'agisse d'apprécier des différences qui

s'élèvent à peine à 7 ou 8 millièmes ; cette incertitud disparaîtra, j'en suis convaincu, devant de nouveau efforts, et je suis bien résolu à les tenter.

Mais le poids atomique de l'indigo n'en demeure pa moins fixé, et le rôle qu'il joue dans les composés bleu n'en est pas moins établi d'une manière définitive.

Lorsqu'on traite l'indigo par l'acide sulfurique, il s produit souvent une matière pourpre, fort difficile à sé parer de la matière bleue et dont la présence a dû, plu d'une fois, compliquer et embarrasser mes premiers ré sultats. Mieux éclairé sur sa nature, je saurai dorénavan me garantir de son influence.

Ce produit pourpre est aussi une combinaison d'indig avec l'acide sulfurique, mais l'indigo y entre modifié d telle manière que deux atomes d'indigo n'en font qu'un Ainsi ce nouvel acide, cet acide pourpre que j'appell acide *sulfo-purpurique*, possède la composition suivante

$$C^{64}\,H^{20}\,Az^{4}\,O^{4} + 2\,S\,O^{3}.$$

Il forme avec la potasse un sel pourpre, soluble dan l'eau pure et renfermant

$$C^{64}\,H^{20}\,Az^{4}\,O^{4},\,S\,O^{3} + K\,O\,S\,O^{3}.$$

Bien entendu que mes analyses, à l'égard de ce sel comme à l'égard du sel bleu, laissent à décider s'il ren-ferme le double atome d'indigo sans altération, ou bien si celui-ci en entrant dans le sel perd un atome d'eau. Je discuterai ce point dans une autre occasion avec toute l'attention dont je suis capable.

L'indigo paraissant analogue à l'alcool, il y a lieu de chercher à isoler son éther et son radical. J'ai fait jus-

qu'ici peu d'essais dans cette direction, mais je me propose de le soumettre à toutes les épreuves que l'analogie pourra me suggérer.

La nature de l'indigo bleu étant bien arrêtée, j'ai voulu me rendre compte de celle du produit qui se forme quand on met l'indigo en contact avec les alcalis et les corps réductifs. C'est ce qu'on nomme l'indigo blanc, car en effet l'indigo s'est décoloré sous cette influence.

D'après la nature de la réaction qui donne naissance à l'indigo blanc, il était facile de se convaincre que pour passer de l'état bleu à l'état blanc, l'indigo devait perdre de l'oxigène ou gagner de l'hydrogène. Mais laquelle de ces deux altérations fallait-il regarder comme l'expression? On a fait sur ce point bien des suppositions, on a même fait quelques expériences indirectes et en général tellement calculées, il faut le dire, que même en les supposant exactes, elles n'auraient pas résolu la question. L'expérience de M. Liebig, la dernière dont l'indigo blanc ait été l'objet, ne pouvait, en aucune manière, démontrer si ce produit se forme par désoxidation ou par hydrogénation, et l'auteur a eu tort de se croire en droit d'en conclure que l'indigo se produit par désoxidation, car son expérience pouvait tout aussi bien s'expliquer dans l'hypothèse inverse.

Du reste, ces questions se résolvent cent fois mieux en les abordant de front par l'analyse directe, qu'à l'aide de ces moyens détournés et susceptibles d'interprétations diverses.

Or l'analyse directe de l'indigo blanc m'a fait voir que ce corps est formé de

$$C^{32}\ H^{12}\ Az^{2}\ O^{2},$$

c'est-à-dire qu'il peut se présenter par

$$C^{32}\ H^{10}\ Az^{2}\ O^{2} + H^{2},$$

ce qui en fait un hydrure d'indigo, de l'indigo hydrogéné.

J'ajoute qu'on ne peut s'empêcher d'être frappé d'une analogie manifeste qui rattache cette formule à celle de l'hydrure de benzoïle. Je me suis mis en mesure de vérifier si cette analogie est vraiment fondée.

Le nouveau rôle que j'attribue à l'indigo se conciliait mal avec l'opinion qu'on s'est faite de la nature de l'acide si bien étudié par M. Chevreul, et qu'on appelle *acide indigotique*. Je me permets de changer ce nom, car je ferai voir dans l'instant que cet acide, dérivé quoique de l'indigo, n'a plus le même radical ; je l'appellerai donc *acide anilique*.

J'ai publié il y a quelques années une analyse de l'acide anilique ; cette analyse est parfaitement exacte ; elle s'accorde entièrement avec mes nouvelles expériences.

Mais quand j'ai voulu, il y a quelques années, calculer le poids atomique de cet acide, j'ai eu le tort d'accorder plus de confiance aux analyses de ses sels faites en Allemagne, qu'aux miennes propres, et j'ai été conduit à adopter un poids atomique inexact, et par suite une formule incorrecte.

Mes analyses de l'acide anilique se présentent par

$$C^{28}\ H^{8}\ Az^{2}\ O^{9}.$$

C'est un acide anhydre, qui, en se combinant avec l'oxide d'argent, forme un sel composé de

$$C^{28} H^{8} Az^{2} O^{9}, Ag O,$$

et qui, en s'unissant à l'ammoniaque, produit un sel soluble, cristallisable et renfermant

$$C^{28} H^{8} Az^{2} O^{9}, Az^{2} H^{6}, H^{2} O.$$

Ainsi, en passant à l'état d'acide anilique, l'indigo perd 4 atomes de carbone et 2 atomes d'hydrogène.

L'acide anilique n'est pas le dernier produit de l'action de l'acide azotique sur l'indigo. On sait qu'en continuant la réaction, on obtient un produit connu autrefois sous le nom d'*amer de Welter*: c'est un acide qu'avec M. Thénard, je désignerai sous le nom d'*acide picrique*.

J'ai publié une analyse de l'acide picrique, et quoiqu'elle ne fût pas d'accord avec les analyses antérieures, quoiqu'elle ne le soit pas avec des analyses postérieures, les nombres que j'ai donnés sont l'expression de la vérité.

Mais ici encore, pour avoir écarté mes propres analyses des sels que forme cet acide, et pour avoir donné la préférence à celles qui ont été publiées par M. Liebig, j'ai été induit en erreur sur la véritable formule de cet acide.

L'acide picrique anhydre renferme, selon mes expériences:

$$C^{24} H^{4} Az^{6} O^{13};$$

Le picrate d'argent contient

$$C^{24} H^{4} Az^{6} O^{13}, Ag O;$$

Le picrate d'ammoniaque est formé de

$$C^{24} H^{4} Az^{6} O^{13}, Az^{2} H^{6}, H^{2} O.$$

J'ai confirmé ces résultats par l'analyse du picr
potasse.

Ainsi, l'acide anilique, en passant à l'état d'aci
crique, perd encore 4 atomes de carbone et 4 a
d'hydrogène.

Je demeure convaincu qu'il entre dans la consti
de l'acide picrique un oxide d'azote; mais je ne veu
dire à ce sujet qui ne soit appuyé par des expérien
cisives, et je veux me renfermer dans la simple e
tion de faits que je sois en mesure de regarder c
certains.

Tel est le caractère de ceux que j'ose présenter à
démie.

J'ose espérer, qu'oubliant ce que ce travail a d'i
plet, et faisant la part des difficultés qu'il prés
l'Académie voudra bien en accepter les prémices, c
un témoignage de la profonde gratitude dont je m
pénétré pour les marques de bienveillance dont el
honoré dans la séance dernière.

Note sur la Solubilité en général, et en particulier sur celle des Sels;

PAR J. PERSOZ.

La propriété que possèdent certains sels de pouvoir se dissoudre dans l'eau, d'autres d'y être insolubles; les phénomènes de solubilité que d'autres sels encore nous présentent selon qu'ils sont soumis à des influences diverses, constituent certainement un des phénomènes les plus importans et les plus curieux de la chimie. Cependant malgré que des travaux du plus haut intérêt aient déjà été publiés sur cette partie de la chimie, on n'a pas encore essayé d'en donner une explication.

Partant de considérations particulières sur l'état moléculaire des corps, soit libres, soit en combinaison, j'ai été amené à envisager la solubilité des corps dans un véhicule quelconque, comme une véritable combinaison; conséquemment j'ai dû considérer comme telle l'action que l'eau exerce sur les sels : aussi, par l'application du principe, ai-je été conduit à publier la proposition suivante, qui se trouve *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXI, p. 49 : « Le maximum de solubilité d'un sel quelconque correspond à une formule moléculaire, laquelle peut être déduite de la formule moléculaire de ses composans. »

La vérité de cette proposition ou du principe duquel elle découle vient d'être confirmée par les belles et inté-

ressantes expériences de M. Graham, sur les combinaisons des sels doubles, qu'il a bien voulu me communiquer pendant le court séjour qu'il a fait auprès de moi. Des occupations ne m'ayant pas permis d'achever mes recherches sur l'état moléculaire des corps, je suis forcé de différer la publication de mon travail sur la solubilité, qui est étroitement lié au premier; néanmoins je tiens à faire voir aujourd'hui tout le parti que l'on peut tirer de l'application du principe de la solubilité des corps, en résumant brièvement les faits qu'il embrasse.

Il entraîne comme conséquence l'insolubilité d'un sel, toutes les fois que la combinaison ne pourra s'opérer : la solubilité, au contraire, devra être déterminée, soit parce que le sel aura une tendance à jouer le rôle de base, soit au contraire qu'il fasse fonction d'acide par rapport à un autre, l'eau jouant à volonté le rôle de base et d'acide.

Examinons l'état de la plupart des sels solubles dans l'eau, et nous verrons que d'après ce principe ils peuvent se diviser en deux classes :

1° Les sels solubles formés par les bases très puissantes (potasse, soude), dans lesquels la tendance alcaline prédomine;

2° Les sels formés par des bases moins fortes et des acides puissans, dans lesquels la tendance acide prédomine (sulfate cuivrique, aluminique, etc.).

En effet la plupart des sels doubles sont formés par un sel de la première classe faisant fonction de base, et un sel de la deuxième classe faisant fonction d'acide. L'eau pouvant jouer à volonté le rôle d'acide avec les bases puissantes, et le rôle de base avec les acides puissans,

on conçoit facilement que les sels alcalins et les sels acides doivent avoir une tendance à se dissoudre ou à se combiner à l'eau.

D'après cela les sels insolubles seront ceux dans lesquels l'alcali est exactement saturé par l'acide, et dont la combinaison n'aura ni réaction alcaline, ni réaction acide (1), ou, pour préciser davantage, *ceux dont la valeur moléculaire de l'acide et de la base se compenseront réciproquement.*

Suivant cette manière d'envisager les sels, il est évident que si à un sel qui a une tendance alcaline, on ajoute un excès d'acide, cette tendance alcaline devra diminuer et le sel être moins soluble. L'expérience vient ici confirmer la théorie, car nous voyons :

1° Le nitrate barytique, le nitrate argentique, plus solubles que les nitrates acides correspondans. Les belles expériences de Wollaston sur l'insolubilité toujours croissante des oxalate, bioxalate, quadroxalate potassiques trouvent ici leur explication ; comme aussi on se rend compte de la cause qui fait que le carbonate potassique est plus soluble que le bicarbonate et qu'il en est encore de même du chromate potassique par rapport au bichromate de la même base.

2° Si à un sel soluble ayant une réaction acide on ajoute un excès de base, ce sel devra devenir moins soluble : et en effet ne remarquons-nous pas que la plupart des sous-sels ou des sels basiques sont peu solubles ou

(1) Il est entendu qu'on ne considère pas ici l'état du sel d'après l'action qu'il exerce sur les couleurs végétales.

même insolubles (sous-nitrate, sous-sulfate de cuivre, de mercure, de fer, etc.)?

3° Enfin la combinaison d'un sel à tendance alcaline avec un sel à tendance acide, sera plus ou moins soluble, selon la différence résultant de la comparaison numérique des molécules.

Jusqu'ici l'expérience a confirmé entièrement la théorie, mais allons encore plus loin et voyons quelle devra être l'action des alcalis et des acides sur les sels dans lesquels les valeurs numériques se compensent.

1° *Action des acides.* — Si à un sel insoluble on ajoute un acide, l'état du sel changera nécessairement; de neutre qu'il était, sa tendance deviendra acide, et par conséquent il devra devenir soluble dans l'eau.

Les exemples à l'appui de cette assertion ne sont pas difficiles à trouver, car nous voyons tous les arséniates, tous les phosphates, en général la plupart des sels insolubles, devenir solubles par un excès d'acide; c'est pourquoi aussi les carbonates des bases faibles qui sont insolubles dans l'eau, s'y dissolvent à la faveur de l'acide carbonique.

2° *Action des bases.* — Elle doit être analogue à celle des acides, mais en sens inverse, c'est-à-dire que le sel devra devenir soluble en raison de son alcalinité.

Ici les exemples ne sont pas si nombreux, à cause du petit nombre de sels insolubles dans lesquels les alcalis puissans jouent le rôle de base. Mais cependant nous voyons les silicates de potasse et de soude, qui à l'état neutre sont insolubles, devenir solubles par un excès de base, conformément à la théorie.

Il y a enfin encore à considérer le cas dans lequel un oxide insoluble est dissous à la faveur d'un autre oxide soluble. Par exemple, les oxides cuivrique, cobaltique, zincique sont dissous par l'oxide ammonique; les oxides chrômique, aluminique par la potasse, et l'oxide plombique par la chaux et la baryte, etc. La théorie précédente nous donne encore une explication facile de ce phénomène. En effet l'oxide insoluble entrant en combinaison avec des bases puissantes, il en résulte un composé à réactions fortement alcalines (car leurs valeurs numériques en s'ajoutant continuent à s'exercer dans le sens basique), et qui par conséquent doit se dissoudre dans l'eau, tandis qu'avant la combinaison, l'oxide insoluble étant seul, sa réaction alcaline ou acide n'était pas assez puissante pour déterminer sa combinaison, c'est-à-dire, sa solubilité dans l'eau.

On voit donc qu'on peut expliquer la solubilité ou l'insolubilité des sels, en considérant leur solubilité dans l'eau, comme une combinaison avec ce véhicule. Mais c'est surtout en envisageant la question sous son point de vue le plus large, qu'on est à même d'en apprécier toute l'importance, car l'on en voit bientôt découler le principe suivant : « Une combinaison d'un certain ordre pourra se comporter différemment par rapport à un autre corps, à mesure que cette combinaison se compliquera, ou qu'elle deviendra d'un ordre plus élevé, parce que l'état moléculaire de cette combinaison venant à changer, les réactions ne peuvent plus être les mêmes; il y a plus, elles pourront même s'exercer en sens contraire de celui où elles s'exerçaient d'abord. »

Nous comprendrons maintenant l'action si curieuse

de l'acide tartrique et d'autres matières organiques, sur les dissolutions de zinc, de fer, etc., qui semblent, par leur présence être soustraites aux réactions les plus nettes et les mieux déterminées de la chimie minérale, en n'y voyant que la formation de sels doubles, qui se comportent par rapport à l'eau, d'une manière toute différente de celle qui est propre à chacun des élémens qui les composent. Le tartrate de fer est insoluble, le tartrate double de potasse et de fer est soluble. Ainsi à moins de phénomènes d'altération, la potasse, la soude seront sans action sur ces composés doubles, puisque ces bases appartiennent à un ordre de combinaisons inférieures. Peut-être pourrait-on objecter que, quelle que soit la complexité de la combinaison l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins conservent toujours leur action. Mais cette objection même devient une preuve de la vérité de notre proposition, car dans l'action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures, il y a altération profonde de la combinaison, et le corps sur lequel s'étend leur action est toujours ramené à l'état de composé binaire du premier ordre, c'est-à-dire, à l'état de sulfure simple.

C'est encore d'après ce même principe que souvent un sel se dissout en plus grande quantité, à la faveur d'un autre, parce qu'il s'y combine, et c'est pourquoi une dissolution saturée d'un sel peut dissoudre des quantités considérables d'un autre sel, et cela encore parce qu'il y a combinaison. Le raffinage du nitre en offre le meilleur exemple. Nous voyons aussi les sulfates calcique, zincique, cuivrique, qui sont par eux-mêmes à l'état anhydre insolubles, acquérir la propriété de pouvoir se dissoudre dans l'eau, après s'être combinés

avec leur eau saline, c'est-à-dire, cette partie de leur eau de cristallisation qui joue le rôle de sel, combinaison qui est tout-à-fait analogue aux sels doubles.

Il résulte de tous ces exemples, dont on pourrait facilement augmenter le nombre, que les réactions d'un corps, non seulement sur l'eau, mais aussi sur tous les autres liquides qui n'altèrent pas sa constitution intime, se changent et se modifient à mesure que les corps entrent dans des combinaisons plus compliquées et d'un ordre plus élevé.

Parmi les causes qui modifient surtout les combinaisons et par conséquent les solutions des sels dans l'eau, il faut compter l'action de la chaleur. Dans la plupart des cas l'élévation de température détermine aussi une solubilité plus grande dans l'eau, par exemple, le nitre, l'alun, etc.; tandis que dans quelques autres cas la solubilité n'est pas changée, ou même peut diminuer. A mesure que la température s'élève ou s'abaisse, la constitution moléculaire se trouve changée, et, en vertu de ce changement, le sel pourra se combiner avec une plus ou moins grande proportion d'eau, dont la quantité peut varier d'après sa nature.

Supposé le cas où le calorique favorise la combinaison; si la chaleur vient à diminuer, le sel se séparera libre ou combiné à l'eau, et cela en quantité proportionnelle à son pouvoir de combinaison, qui est en rapport avec la température. Mais la chaleur, pouvant favoriser ou détruire une combinaison, on comprend aussi qu'à un certain degré la dissolution s'opère, et qu'à une température plus élevée, la combinaison se détruise et le sel se dépose.

On voit d'après cela que l'action de la chaleur sur les combinaisons des sels avec l'eau ne diffère en rien de celle qu'elle exerce sur les autres combinaisons. En effet, nous voyons l'argent, capable de s'oxider à une haute température, abandonner son oxigène à une température moins élevée; et nous voyons aussi le sulfure d'antimoine dissoudre à une température élevée de l'antimoine, qui se sépare et se cristallise par le refroidissement. Enfin la réaction qui nous produit le kermès ne nous offre-t-elle pas aussi l'exemple frappant d'une combinaison qui ne peut exister qu'à + 100°, et qui se décompose à une chaleur inférieure? Voilà autant de phénomènes absolument semblables à ceux que nous présentent les sels en combinaison avec l'eau.

Nous avons dit plus haut que les corps composés, sans changer de composition, peuvent changer de constitution moléculaire, et l'expérience nous montre encore que les mêmes corps acquièrent, sans changer de composition, des propriétés toutes particulières, et quelquefois même opposées à celles qu'ils possédaient auparavant. C'est à cet arrangement différent des molécules, qu'il faut attribuer l'aspect divers que présentent les corps selon les modes de préparation. Nous voyons, par exemple, certains oxides métalliques, l'oxide chromique, l'oxide aluminique, la silice, corps qui se dissolvent facilement dans les acides ou les alcalis, devenir tout-à-fait inattaquables par ces mêmes agens, après avoir été soumis à une forte chaleur; et ce n'est qu'après qu'ils ont été exposés à l'action de l'eau ou d'acides puissans, qui déterminent la formation des composés acides ou basiques qu'ils sont capables (après avoir éprouvé une double dé

composition qui leur présente l'eau à l'état naissant) de se dissoudre ensuite avec facilité, soit dans les acides, soit dans les alcalis.

Pour terminer cette note et mieux faire sentir la portée du principe de la solubilité des corps, je demanderai quels sont les chlorures qui se dissolvent dans l'alcool? Et l'expérience me prouvera que ce sont précisément ceux qui s'y combinent. Quels sont les sulfates solubles dans l'acide sulfurique? Et je verrai que ce sont ceux qui peuvent jouer le rôle de base et former un nouveau composé. Conséquemment le sulfate d'argent, comme base, devra se dissoudre dans l'acide sulfurique, tandis que le sulfate cuivrique, comme acide, y sera insoluble.

Maintenant, si je cherche quels sont les chlorures qui sont solubles dans l'eau? Je trouve que ce sont les chloro-bases, l'eau faisant fonction d'acide par rapport à elles; les chlorides, l'eau faisant fonction de base. Quant aux intermédiaires ils ne pourront se dissoudre qu'à la faveur de l'acide hydrochlorique, parce qu'ils formeront des hydrochlorates de chlorures.

Enfin, un dernier fait qui donne plus de poids encore à ceux que j'ai présentés, m'a été communiqué par M. Graham, avec qui je me suis entretenu de mes recherches sur l'état moléculaire des corps: l'acide borique anhydre est insoluble dans l'alcool, il y devient soluble en s'hydratant (1).

---

(1) Voyez aussi, pour le principe de la solubilité, *Annales de Chimie*, vol. 91, pag. 137-138. (Réd.)

Monographie chimico-technique de la Garance, ou Recherches comparatives sur les Matières colorantes de la Garance et les différentes sortes de Garances Alizari, Garances Munjet et Röthe, dans leur manière d'être avec le Coton imprégné de mordant; par le doct. F. F. Runge. (*Verhanlungen des Vereins zur Befœrdering des Gewerbfliesses in Preussen, mars-avril* 1835.)

Une grande partie du mémoire du D. Runge est consacrée à des expériences sur la fixation des matières colorantes de la garance sur les tissus; nous nous bornerons, dans cet extrait, à faire particulièrement connaître les recherches de l'auteur sur les principes colorans qu'il croit avoir distingués dans la garance; il y admet sept matières différentes, parmi lesquelles six forment des combinaisons de couleur particulière, et dont trois sont de véritables matières colorantes.

1° *Pourpre de garance.* Il se présente sous forme d'une poudre cristalline couleur orange, communique à une étoffe de coton imprégnée de mordant, une couleur *pourpre rouge jaune foncé*, lorsqu'on l'emploie en excès; mais si l'étoffe est en excès, il donne un *rouge haut teint brillant.* La dissolution d'alun bouillante forme, avec le pourpre de garance, une dissolution rouge cerise qui conserve cette couleur par le refroidissement, et ne laisse déposer aucune matière colorante, pourvu que celle-ci

ne soit pas en excès : une dissolution de potasse le dissout avec une couleur rouge cerise superbe ; celle de carbonate de soude donne une liqueur *rouge cerise*, dont la teinte n'est pas altérée par la potasse : l'acide sulfurique le dissout avec *une couleur rouge haut teint.*

2° *Rouge de garance.* Il est à l'état d'une poudre cristalline jaune brun, qui communique à l'étoffe de coton imprégnée de mordant, *une couleur rouge foncé*, lorsqu'il est en excès, et un *rose briqueté*, si c'est l'étoffe. La dissolution bouillante d'alun ne dissout pas le rouge de garance ; s'il y a quelque coloration, elle est due à un mélange de pourpre ou d'orange : la dissolution de potasse le dissout avec *une couleur bleue superbe* ; celle de carbonate de soude forme une liqueur rouge qui bleuit par la potasse : l'acide sulfurique le dissout avec une *couleur rouge de brique.*

3° *Orange de garance.* Il est sous forme d'une poudre cristalline, et communique à l'étoffe de coton imprégnée de mordant, une *couleur orangée brillante*, lorsqu'il est en excès. Si c'est l'étoffe de coton, on obtient la même couleur, seulement plus pâle. La dissolution bouillante d'alun forme avec l'orange de garance une *dissolution jaune orangé* qui ne laisse précipiter que peu de matière colorante par le refroidissement : la dissolution de potasse le dissout avec une *couleur rose foncé* : celle de carbonate de soude forme une liqueur *orangée* ; l'acide sulfurique avec une couleur jaune orangé.

4° *Jaune de garance.* Il se présente sous forme d'une masse jaune gommeuse ; il ne communique à l'étoffe de coton imprégnée de mordant, qu'une couleur nankin :

ce n'est pas une matière colorante proprement di

5° *Brun de garance.* Il est sous forme d'une ma sèche brun-noir ; il ne communique point de coul à l'étoffe de coton imprégnée de mordant, parce qu n'est soluble ni dans l'eau ni dans l'alcool.

6° *Acide de la garance.* Il est incolore et n'offre a cun intérêt pour la teinture.

7° *Acide des rubiacées.* C'est également un acide colore qui, chauffé avec l'acide hydrochlorique, se tra forme en une substance qui produit avec cet acide u belle combinaison *bleue :* cette couleur ne peut s'app quer sur l'étoffe de coton.

M. Runge indique les procédés suivans pour la p paration des matières colorantes :

Pourpre.

On soumet la garance aux opérations suivantes :

1° Lavage avec de l'eau de 11° à 16° R. ; 2° ébulliti de la garance lavée avec une forte dissolution d'alu 3° précipitation par l'acide sulfurique ; 4° lavage et coction du pourpre de la garance précipité par l' pure, puis avec de l'eau aiguisée d'acide hydrochloriq 5° traitement du pourpre par l'alcool à 90 o/o ; 6° éva ration de la liqueur alcoolique jusqu'à cristallisati 7° nouvelle dissolution par l'alcool et nouvelle crista sation.

Le pourpre, ainsi obtenu, est sous forme d'une pou légère, cristallisée en majeure partie, d'une belle coul orange foncée.

Le lavage de la garance moulue est minutieux et compagné de perte. L'alizari, contu grossièrement,

lue au contraire avec facilité. Pour obtenir le pourpre, on emploie 15 parties 1/2 d'alizari, 12 d'alun dissous dans 70 d'eau et on précipite avec 3 parties d'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau.

Pour séparer exactement les substances étrangères, on fait bouillir à plusieurs fois le précipité avec beaucoup d'eau et de l'acide hydrochlorique étendu.

Le pourpre, échauffé dans un tube de verre, fond en un liquide visqueux brun foncé, d'où s'élèvent des vapeurs rouges qui se condensent, non sous forme d'aiguilles, mais sous celle d'une couche rouge ; si on élève la température pour chasser la matière hors du tube, il se recouvre toujours d'une couche de charbon. Le produit de la sublimation colore l'étoffe de coton mordancée d'alumine et de fer, comme le ferait le pourpre lui-même. A chaud, cette matière colorante se dissout dans l'eau pure avec une couleur rose foncée ; l'eau froide en dissout à peine : cependant une dissolution faite à chaud ne laisse rien précipiter par refroidissement ; les acides font passer la couleur au rose jaune.

Le pourpre de garance ne se dissout dans l'eau calcaire que lorsqu'une partie a déjà précipité la chaux sous forme d'une laque rouge foncé.

L'*esprit de vin*, l'*alcool* et l'*éther* dissolvent facilement le pourpre de garance avec une couleur jaune orange ; par l'évaporation, le pourpre reste sous la forme d'une poudre cristalline jaune orange haut teint ; si on mêle de l'eau à une dissolution alcoolique chaude et concentrée de pourpre, on remarque une cristallisation produite par la séparation d'une grande quantité de cristaux d'un éclat soyeux qui y nagent.

Les *acides étendus* dissolvent le pourpre de garance à la chaleur de l'ébullition et prennent une couleur jaune ; par le refroidissement, il se dépose en flocons jaune orangé.

L'*ammoniaque liquide* forme une liqueur d'un rouge magnifique qui donne avec le coton non mordancé, et après la dessiccation et le lavage, un rose clair ; si on l'applique sur de l'étoffe de coton alunée et qu'on lave à l'eau bouillante, on obtient un beau rouge moyen teint.

La *solution de potasse* dissout le pourpre de garance avec une couleur rouge cerise superbe, et celle-ci appliquée sur l'étoffe de coton sans mordant, donne, après le lavage à l'eau chaude, un rose pâle ; sur l'étoffe mordancée on obtient un rouge foncé.

La solution alcoolique de pourpre de garance donne à l'étoffe de coton sans mordant, une couleur rose qui est rongée par les alcalis. Avec le coton mordancé, on obtient des teintes particulières, suivant la quantité de matière colorante.

Le son ajouté au bain nuance les couleurs, les éclaircit et les rapproche de l'écarlate ; beaucoup de son nuit, parce qu'il enlève une grande partie de la couleur.

Une addition de craie suit à la teinture.

L'étoffe de coton huilée et imprégnée de mordant pour la teinture en rouge turc, ne produit pas cette couleur avec le pourpre de garance.

Rouge.

La préparation du rouge de garance et sa séparation d'avec le pourpre, sont fondées sur son insolubilité dans une dissolution saturée d'alun. Quand on fait bouillir

de l'alun la garance lavée, il se sépare un précipité
e brun qui contient beaucoup de rouge de garance;
en sépare en faisant bouillir le précipité à plusieurs
ses avec de l'acide hydrochlorique faible, le lavant
et le faisant bouillir avec de l'alcool, auquel il donne
couleur rouge brun obscur qui, par l'ébullition jus-
pellicule, donne, par refroidissement, un précipité
: orange formé de rouge de garance mêlé avec beau-
de pourpre. On sépare ce dernier en faisant bouillir,
sieurs reprises, la matière avec une solution d'alun.
me les deux matières colorantes sont résinoïdes, on
pour faciliter l'action de l'alun, les faire dissoudre
un peu d'alcool. Quand on est arrivé au point où
d'alun ne se colore plus, on lave bien le précipité
:, on le fait sécher et on le dissout dans l'éther; on
évaporer spontanément et on obtient le rouge de ga-
e sous la forme d'une poudre cristalline jaune brun.
ette substance, chauffée avec précaution dans un
de verre, fond en un liquide orange foncé et se
ilise en laissant un peu de charbon, en donnant
vapeur jaune qui se condense sous forme d'aiguilles
rouge brillant; en chauffant plus fortement on peut
hasser hors du tube, sans qu'il y ait de résidu char-
ieux; ce produit colore la toile de coton à mordant
mine et de fer, comme le rouge de garance lui-
ie; mais le rouge a plus de feu que celui de la ma-
non sublimée. Le rouge de garance sublimé se dis-
aussi, avec une couleur bleue, dans la dissolution
otasse.

e rouge de garance se dissout à l'aide de la chaleur,
c une teinte jaune foncée, dans l'eau parfaitement

pure ; il est très peu soluble dans l'eau froide; une disso-
lution chaude laisse précipiter par le refroidissement une partie de la matière colorante, sous forme de flocons jaune orangé clair. Cette matière colorante se dissout dans l'eau de puits ou dans l'eau calcaire, avec une couleur rouge pourpre en donnant une laque colorée en bleu : une étoffe de coton alunée n'y prend pas une teinte rouge moyen teint, mais une couleur pourpre rouge brun foncé brillant. La craie produit le même effet.

L'esprit de vin, l'alcool et l'éther dissolvent le rouge de garance avec une couleur jaune rougeâtre; après l'évaporation du liquide, il reste sous forme d'une poudre cristalline jaune brunâtre. Si on mêle de l'eau à une dissolution spiritueuse chaude et concentrée de rouge de garance, on remarque une irisation produite par une grande quantité de cristaux soyeux brillans qui nagent dans le liquide.

Les *acides étendus* dissolvent le rouge de garance avec une couleur jaune; par le refroidissement, il se sépare des flocons jaune orange.

L'ammoniaque forme avec le rouge de garance une dissolution rouge pourpre superbe qui, appliquée sur de l'étoffe de coton non mordancée et lavée après la dessiccation dans de l'eau chaude, laisse un rose foncé sans éclat. Avec l'étoffe de coton alunée, on en obtient un rouge sans vivacité.

La solution de potasse dissout le rouge de garance avec une couleur bleue violette superbe qui, par un excès de rouge, passe au pourpre, mais qui ne produit pas sur l'étoffe de meilleurs résultats que ceux que donne la dissolution de potasse.

La dissolution alcoolique de rouge de garance communique une couleur jaune de rouille à l'étoffe de coton sans mordant; par l'application d'un alcali caustique, par exemple la baryte, il se produit une belle couleur lilas, mais qui n'a pas de solidité. Le rouge de garance communique à l'étoffe de coton alunée une couleur rouge foncé sans éclat.

Une addition de craie, très nuisible à la teinture par le pourpre de garance, produit au contraire un effet avantageux avec le rouge, en le poussant au rouge pourpre foncé.

L'action de la craie est encore beaucoup plus marquée sur le coton huilé et mordancé pour le rouge turc. Sans l'addition de la craie, l'étoffe ne prend qu'une teinte rouge brun sans le moindre éclat, qui ne gagne rien par l'avivage, tandis qu'avec la craie on obtient, sans aucun avivage, un véritable rouge turc avec un ton écarlate pur. Ce rouge, comparé avec le meilleur rouge turc de Suisse, n'en diffère qu'en ce qu'il n'offre pas ce mélange rose ou bleuâtre qui est particulier à ce dernier.

Orange de garance.

La préparation de l'orange de garance et sa séparation d'avec le pourpre et le rouge, sont fondées sur sa difficile solubilité dans l'esprit de vin. Pour l'obtenir à l'état de pureté complète, on prend de l'alizari bien choisi, on le lave avec de l'eau pure, et on le fait macérer dans huit fois son poids d'eau pendant seize heures. La liqueur colorée en brun est passée à travers une mousseline et remplacée par de nouvelle eau qui reste, pendant le même

temps, en contact avec la racine; on la passe également et on la mêle avec la première. Après un repos de quatre à six heures, on décante le liquide qui surnage le dépôt et on sépare l'orange de garance en le jetant sur un filtre de papier fin. En effet, par l'agitation la liqueur devient irisée par une grande quantité de petits cristaux jaune orangé qui restent sur le filtre, et qu'on lave bien avec l'eau froide; on fait ensuite bouillir la matière avec de l'esprit de vin et on filtre la liqueur chaude; celle-ci laisse précipiter, par le refroidissement, l'orange de garance qu'on lave avec de l'esprit de vin froid, jusqu'à ce qu'il se dissolve dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune pure, et qu'il communique au coton mordancé de sel d'étain, une teinte nankin sans aucune trace de rouge.

L'orange de garance, chauffé dans un tube de verre, se comporte comme le pourpre, avec cette différence que les vapeurs qui se développent sont jaunes et se condensent en une masse brun jaune qui, chauffée, se sublime en laissant chaque fois un faible résidu charbonneux. Le produit sublimé colore l'étoffe de coton à mordant d'alumine et de cuivre, comme l'orange de garance; il se dissout aussi, avec une couleur jaune, dans l'acide sulfurique. Les trois matières colorantes de la garance sont donc susceptibles de se sublimer, et n'éprouvent pas alors d'altération plus sensible que l'indigo. Une sublimation ne donne donc pas le moyen de séparer l'une de ces substances du mélange des autres, puisque l'*alizarine* est un mélange de plusieurs de ces substances?

L'orange de garance se dissout dans l'eau, à l'aide de la chaleur, avec une teinte jaune pur; une petite partie se précipite par refroidissement. Cette matière

est difficilement soluble dans l'eau froide ; elle se colore en rougeâtre, à l'aide de la chaleur, dans de l'eau de puits, et son pouvoir colorant est affaibli ou tout-à-fait annihilé, suivant la quantité d'eau.

L'éther dissout facilement l'orange de garance ; après l'évaporation, il existe sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune haut-teint ; l'alcool froid le dissout en faible proportion ; l'alcool bouillant donne une dissolution colorée en jaune haut-teint qui, par le refroidissement, laisse précipiter la majeure partie de l'orange sous forme cristalline ; si l'on ajoute de l'eau à une dissolution spiritueuse chaude, il se produit une irisation semblable à celle que donnent le rouge et le pourpre.

Les *acides étendus* dissolvent l'orange de garance avec une couleur jaunâtre ; la majeure partie se sépare par le refroidissement.

L'ammoniaque donne, avec l'orange de garance, une dissolution rouge brun qui, par l'évaporation de l'ammoniaque, laisse précipiter des flocons jaune orange. Appliquée sur l'étoffe de coton alunée, cette liqueur laisse, après le lavage par l'eau chaude, une couleur orange mate.

La dissolution de potasse dissout l'orange de garance avec une couleur rose foncé, qui passe à l'orange par le contact de l'air. Appliquée sur le coton aluné, cette liqueur donne un meilleur résultat que la dissolution ammoniacale.

L'orange de garance ne donne, avec l'étoffe de coton, une belle couleur, que quand il est parfaitement pur ; le son et la craie sont nuisibles.

Jaune de garance.

La garance de Hollande est particulièremeni couleur jaune dont la préparation est fondée s ble solubilité dans l'eau et sa faible tendance à ı ner à la laine alunée.

On fait macérer de la garance de Hollande ; parties d'eau, pendant douze heures; après la déc on ajoute un égal volume d'eau de chaux qui foı l'espace de douze heures, un précipité rouge f contient particulièrement du rouge et de l'ora décompose le précipité par un excès d'acide acé dissout la chaux et le jaune de garance avec u quantité de pourpre que l'on sépare en faisant b dissolution avec de la laine alunée, jusqu'à ce q se colore plus en rouge ou en orange. Quand c rivé au point où la laine prend une teinte jaune d et où la liqueur ne laisse pas de dépôt rouge l l'évaporation, mais un résidu jaune, ces mati complétement séparées ; on fait dissoudre le rési dans l'esprit de vin, et on précipite la couleur dissolution alcoolique d'acétate de plomb ; il se f précipité presque rouge écarlate, qu'on lave ; prit de vin, puis on le dissout dans l'eau et on pite par l'hydrogène sulfuré.

Critique des analyses de la garance. Aucu devanciers n'a obtenu, dit M. Runge, aucune d res colorantes de la garance à l'état de pureté c toutes les substances que l'on a désignées sous de rouge extractif et résineux, d'érythrodenum

rine, de matière colorante rouge, de principe colorant rouge rosé et de xanthine, sont des mélanges de plus ou moins de pourpre, de rouge, d'orange et de jaune de la garance : il est facile de s'en convaincre par le mode de préparation et la réaction des matières indiquées.

Le rouge extractif de Bucholz est un extrait préparé au moyen de l'eau et de l'esprit de vin; il contient donc tous les principes constituans de la garance. Le rouge de Kuhlmann, obtenu par l'acide sulfurique, d'une décoction de garance, contient nécessairement deux des principes colorans de la garance, il y a en outre de l'orange, puisque cette matière est précipitée par l'acide sulfurique. Les réactions indiquées par Kuhlmann démontrent aussi la présence de ces substances.

L'alizarine de Robiquet, retirée par la sublimation du charbon de garance, contient bien à l'état le plus pur, la matière colorante rouge dont j'ai parlé sous le nom de pourpre; mais elle est mêlée de rouge de garance : la potasse ne donne pas une couleur rouge cerise pur, mais du rouge pourpre, par le mélange du bleu que la potasse produit avec le rouge. Ce mélange s'explique très bien, attendu que, comme je l'ai indiqué, le rouge de garance se charbonne aussi peu que le pourpre par l'acide sulfurique, et qu'il se sublime encore plus facilement que cette dernière couleur.

Les deux matières colorantes que Gaultier de Claubry et Persoz ont isolées de la garance, sont également des mélanges, principalement de rouge et de pourpre; l'une qu'ils nomment *matière colorante rouge*, est retirée à chaud de la garance lavée par du carbonate de soude et précipitée par un acide; c'est une matière brune rouge à

cassure brillante. Déjà cette donnée prouve le mélange avec du brun et quantité de jaune de garance; car les trois matières colorantes que j'ai séparées offrent une poudre cristalline dont aucune n'est colorée en rouge brun : d'ailleurs les trois peuvent être contenues dans cette matière, parce que le carbonate de soude les dissout très facilement et par conséquent les enlève à la garance. L'insolubilité dans l'eau d'alun prouve principalement la présence du rouge de garance; d'un autre côté la réaction rouge avec la solution de potasse n'est pas concordante avec les autres, elle devrait être bleue : bref, la matière n'est pas pure.

Ces messieurs nomment une seconde matière *matière colorante rouge cerise*; elle a le plus grand rapport avec mon pourpre de garance; son mode de préparation est aussi le même, en tant que l'on emploie principalement la dissolution d'alun et l'acide sulfurique; mais sa forme extérieure, qui consiste en une masse solide à cassure résineuse, comme la gomme gutte, qui devient d'un brun rose par la pulvérisation, prouve déjà qu'elle ne peut être du pourpre de garance, car celui-ci se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune orange extrêmement légère, qui se dissout avec une couleur rouge cerise dans la solution de potasse : ainsi la coloration violette, indiquée par MM. Gaultier de Claubry et Persoz, ne peut provenir que d'un mélange de rouge de garance. Sous le nom de *xanthine*, ou jaune de garance, Kuhlmann a désigné un principe colorant qui, d'après son action tinctoriale, doit être du jaune de garance mêlé d'orange. En effet, il se dissout facilement dans l'eau, et donne au coton mordancé, un jaune orange brillant; la

facile solubilité appartient au jaune de garance, et la coloration jaune orange à l'orange.

M. Runge annonce qu'en 1823 il a obtenu une patente pour la préparation du pourpre de garance par le procédé qu'il a indiqué dans ce mémoire.

Du moyen de rendre le rouge de garance plus beau et plus pur. — D'après l'auteur, le lavage de la garance n'augmente pas la beauté des teintes obtenues; *la fermentation détruit une partie des matières colorantes*, et si l'eau n'est pas parfaitement pure, l'addition de craie est très avantageuse, comme le prouve son action sur le rouge de garance; celle du son offre aussi de l'avantage, en avivant la teinte de la combinaison de rouge avec l'alumine.

Séparation des principes colorans de la garance en grand. — L'auteur n'a pu trouver aucun moyen économique d'obtenir les trois matières colorantes à l'état de pureté; le procédé de Robiquet, par l'action de l'acide sulfurique sur la garance, est une des meilleures méthodes connues, quand il s'agit de séparer les matières colorantes de la partie inerte pour diminuer le prix des transports.

Epreuve de la garance.

On a jusqu'ici, fort à tort, dit l'auteur, voulu déterminer la bonté d'une garance en cherchant à séparer le principe colorant à l'aide de la dissolution. Ce procédé est minutieux et infidèle; il est bien plus expéditif et plus naturel d'essayer le pouvoir tinctorial d'une matière colorante par la teinture même.

Pour parvenir à ce but, M. Runge prépare une échelle

de teintes, en se servant d'une étoffe de coton mordancée que l'on prépare avec grand soin; cette étoffe doit être imprégnée de mordans, séchée, lavée, puis séchée de nouveau de la manière la plus uniforme possible. Ainsi, l'étoffe doit être imprégnée tout d'une fois, d'un seul et même mordant, séchée à la même température; on doit employer l'étoffe à un seul et même degré de dessiccation, en divisant et pesant en même temps la quantité à employer, et l'exposant toujours à une température de 100° avant de la peser. Avant l'immission de l'étoffe dans le bain, elle doit être plongée dans beaucoup d'eau chaude bien pure.

On ne fait pas ordinairement attention à la quantité d'humidité que contient la garance; M. Runge conseille d'exposer d'abord à la température de l'eau bouillante un échantillon de la matière à essayer, afin de tenir compte de la perte, dans le poids de l'échantillon qui doit servir à teindre : il faut employer l'étoffe en excès, afin de ne pas obtenir des teintes trop foncées dont l'appréciation est difficile : une quantité de son triple de celle de la garance est la proportion la plus avantageuse à employer.

rvations sur un Mémoire intitulé : Monogra-
'e chimico-technique de là Garance, etc., par
nge, publié en 1835 dans le Bulletin de la
:iété d'Encouragement de Berlin ;

PAR ROBIQUET.

le docteur Runge s'est livré à de nombreuses re-
ies sur les différentes espèces de garances, et il
ouvoir en conclure que cette racine contient sept
nces différentes et entièrement distinctes de tous
ncipes qu'on a prétendu y avoir trouvé jusqu'à
t. Certes de pareils résultats, et annoncés avec tant
viction par un homme qui s'est justement acquis,
ette spécialité, une réputatiou de grand savoir, sont
its pour mériter l'attention des chimistes, et sur-
e ceux qui ont étudié ces mêmes matières. Comme
de ce nombre, et que je n'ai rien tant à cœur que
uverte du vrai, je viens soumettre quelques obser-
s sur cet important travail, non pas pour en faire
que, mais pour en discuter les points essentiels et
n quoi consistent les progrès réels qu'il nous a fait
Mon intention n'est cependant pas de compulser
es travaux qui ont été faits sur la garance et de les
rer soit entre eux, soit à celui de M. Runge. Il
iit pour cela être en quelque sorte hors de cause.
nique but est de mettre en parallèle les résultats

auxquels nous sommes parvenus, M. Colin et 1
ceux nouvellement publiés par M. Runge.

Parmi les sept produits que cet habile chimi
dans sa garance, six forment des combinaisons
leurs particulières, et trois seulement sont de
matières colorantes. Je ne m'occuperai ici que d
nières, les autres n'offrant d'intérêt que sous l
vue analytique. Je dirai cependant à cet éga
garance contient encore un plus grand nombre
stances que celles signalées par M. Runge, et
diquerai plus tard, si d'autres ne le font avant
duisant donc le tout, en quelque sorte, à la
industrielle, je ne ferai mention que des trois pr
matières de Runge, savoir : le pourpre, le rou
range de garance.

Nous avions distingué, M. Colin et moi, l'*al*
la *purpurine* comme matières colorantes essent
indiqué un produit secondaire susceptible d'a
forme de feuillets micacés d'un beau jaune do
entre autres propriétés celle de laisser, lorsqu'on
entre les doigts, un enduit micacé comme celui
duit la poussière qui recouvre les ailes des p
Voyons maintenant sur quels motifs Runge se fo
répudier ces produits et établir que ceux qu'il
sont les vraies matières colorantes de la garanc
« cun de mes devanciers, » dit cet auteur, « n
« la matière colorante à l'état de pureté comp
« les produits qu'on a désignés comme tels, jus
« sent, sont des mélanges en proportions vari
« pourpre, de rouge, d'orange et de jaune de ga
« il est facile de s'en convaincre soit par les

« qu'on emploie pour extraire ces matières, soit par les « propriétés qu'elles possèdent. »

Or, pour ne m'occuper ici que de ce qui nous concerne, je remarquerai d'abord que les méthodes d'extraction auxquelles Runge a eu recours, sont infiniment plus compliquées et plus capables d'altérer ces produits que celles dont nous nous sommes servis, M. Colin et moi.

Ainsi, pour le rouge de garance, par exemple, Runge prescrit :

1° de laver de la garance à l'eau ;

2° de la traiter avec une solution d'alun bouillante ;

3° de reprendre par de l'acide hydrochlorique faible le dépôt qui se forme par refroidissement dans la solution d'alun ;

4° de laver avec de l'eau pure ce même dépôt pour le débarrasser de l'acide ;

5° de dissoudre ce dépôt, ainsi lavé, dans de l'alcool chaud, d'évaporer, et de laver le résidu avec de l'alcool froid ;

6° de traiter une seconde fois ce dépôt par une solution d'alun bouillante pour entraîner la petite quantité de pourpre qui a pu être entraînée ;

7° De laver encore une fois ce produit avec de l'eau et de terminer par le dissoudre dans de l'éther.

Il faut convenir qu'il est bien à craindre qu'une matière organique ne puisse passer par tant d'étamines sans subir quelques modifications. Ce qu'il y a de positif, c'est qu'il est quelques résultats de teinture qui ne peuvent plus s'obtenir, avec l'alizarine, une fois qu'elle a subi la réaction d'un acide. Cela posé, comparons notre manière d'opérer avec celle de Runge pour obtenir le même pro-

duit ; car, il faut bien le dire, son rouge de garance n'
autre que notre alizarine, mais un peu moins pure
mon avis, parce que la sublimation la débarrasse de c
taines substances qui l'accompagnent dans tous les c
solvans. Ainsi, nous employons, pour obtenir l'aliza
pure, non pas le charbon sulfurique, comme le supp
Runge, car nous n'avons indiqué ce procédé que p
démontrer qu'on pouvait extraire ce principe à une
basse température ; mais bien tout simplement avec l
trait alcoolique de garance lavé, préparé comme je
indiqué dans le *Journal de pharmacie*, tom. x
c'est-à-dire en ayant soin de mettre à part les premi
teintures alcooliques qui entraînent presque toute la
tière grasse, et de ne prendre que les subséquentes
sont beaucoup moins foncées en couleur. Cet extr
plus sec en quelque sorte, est ensuite lavé avec de l'ét
pour le débarrasser des dernières portions de la mat
grasse, qui elle-même entraîne la purpurine, lorsq
en reste. Je dis lorsqu'il en reste, parce que le ligneu
retient la majeure partie. Lorsque les lavages par l'ét
ont été poussés assez loin, on obtient une poudre ja
couleur de tabac d'Espagne, qui donne, par une subli
tion bien ménagée, de belles et longues aiguilles pris
tiques transparentes, d'un jaune rougeâtre brillant
le rouge domine d'autant plus qu'elles sont plus épai
Celles qui sont tellement déliées qu'elles forment com
une espèce de mousse, sont d'un jaune clair. Enfin, p
complément d'épuration, je lave encore ces aiguilles a
de petites quantités d'éther, et je les comprime fo
ment, ainsi imbibées d'éther, dans des doubles de pap
joseph.

Nos manipulations, qu'on le remarque bien, sont beaucoup moins nombreuses, et elles offrent en quelque sorte plus de garanties, puisque nous ne nous servons, pour cette préparation, que de trois véhicules peu énergiques, savoir : l'eau, l'alcool et l'éther; tandis que Runge emploie en outre de l'alun en très grande proportion, et de l'acide hydrochlorique qui, selon toute probabilité, doit altérer un peu la matière.

Examinons maintenant quelles sont les propriétés de nos produits respectifs, et pour qu'on ne suppose pas que j'aie pu mettre à profit les observations de M. Runge, pour corriger nos résultats, je reproduirai textuellement les propriétés telles que nous les avons indiquées dans nos deux premiers Mémoires.

ALIZARINE SUBLIMÉE.	ROUGE DE GARANCE DE RUNGE.
Eau.	
(1) Lorsque l'alizarine est pure, c'est-à-dire quand elle est débarrassée de la matière grasse qui l'accompagne quelquefois, l'eau bouillante en dissout une petite quantité. La dissolution prend alors une couleur rosée, puis elle passe au rouge jaunâtre.	Très peu soluble à froid; se dissout à l'aide de la chaleur, dans l'eau très pure; laisse précipiter par refroidissement des flocons jaune orange. (Cette différence de couleur s'explique très bien par l'influence acide que Runge fait subir à l'alizarine dans son mode de préparation.)
Alcalis.	
L'ammoniaque étendue la dissout avec facilité; la teinture qui en résulte a une *couleur pensée* des plus riches, et qui se conserve toujours à la nuance près, quelque quantité qu'on y ajoute. Cette solution précipite en *beau bleu* par les eaux de chaux, de baryte	L'ammoniaque donne une couleur rouge pourpre magnifique. La potasse dissout ce produit avec une couleur *bleue violette* superbe. L'eau de puits ou calcaire le dissout avec une couleur rouge formant une laque colorée en *bleu*.

(1) *Chimie appliquée à la teinture*, par Chevreul (t. II, leçon 29, p. 96).

ALIZARINE SUBLIMÉE.	ROUGE DE GARANCE DE RUNGE.

Alcalis.

et de strontiane. Toute la matière colorante est entraînée.

La potasse, la soude produisent les mêmes effets (et plus loin du même mémoire) plus on purifie en quelque sorte l'alizarine, et plus elle tend à donner du *bleu pur* par les alcalis.

Acides.

Alizarine sublimée. Avec l'acide sulfurique concentré, la dissolution est complète. Si on étend d'eau, l'alizarine se précipite en flocons *jaune clair*. Le précipité lavé se comporte avec les alcalis de la même manière que l'alizarine primitive.

Rouge de garance de Runge. A chaud, les acides étendus dissolvent le rouge de garance avec une couleur jaune; par le refroidissement il se sépare des flocons *jaune-orange*.

Alun.

Alizarine sublimée. Dissolution peu prononcée; même *à l'aide d'une ébullition soutenue*. La dissolution qui en résulte est d'un rouge jaunâtre *sans intensité*.

Rouge de garance de Runge. Insoluble dans l'alun à moins de mélange avec le pourpre.

Nota. Je remarquerai encore ici que l'ins[illegible]ilité *complète* dans l'alun dé[illegible] très probablement de l'in[illegible] acide que le rouge a éprouvée dans les traitemens antérieurs; car on sait qu'il suffit d'aciduler la solution d'alun pour que l'alizarine et même la purpurine demeurent insolubles.

Chaleur.

Alizarine sublimée. Soumise à l'action du feu, l'alizarine entre en fusion, et si après liquéfaction complète on la laisse refroidir, on obtient une masse opaque formée de lames cristallines radiées, d'un rouge brun. Si au contraire on poursuit l'action de la chaleur, alors elle se volatilise presque sans résidu. Cependant une *petite quantité se décompose*. L'alizarine sublimée une deuxième et troisième fois se reproduit toujours avec les mêmes caractères et au même degré d'intensité.

Nota. On trouve dans le premier mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXV,

Rouge de garance de Runge. Chauffé avec précaution dans un tube de verre, il fond en un liquide orange foncé, et il se volatilise sous forme de vapeurs jaunes qui se condensent en aiguilles de couleur orange brillante; il laisse *un peu de charbon*. Si on chauffe la portion du tube où sont fixées les aiguilles, on peut les chasser hors du tube et sans qu'il apparaisse aucune trace du charbonneux, en telle sorte que le produit de la sublimation peut être sublimé de nouveau sans éprouver de décomposition. Ce produit colore l'étoffe de coton, à mordant d'alumine et de fer, comme le rouge de garance lui-

ALIZARINE SUBLIMÉE.	ROUGE DE GARANCE DE RUNGE.

Chaleur.

. 239, si on expose de nouveau s cristaux d'alizarine à l'action la chaleur, ils se subliment ns laisser de résidu charbonux et ne paraissent avoir éprou- aucune altération sensible. On it au reste qu'il dépend en ique sorte de l'opérateur, en blimant une matière volatile, obtenir un résidu ou de n'en obtenir, il suffit pour cela de uler plus ou moins lentement.

même; mais le rouge a plus de feu que celui obtenu avec la matière non sublimée.

Nota. Cette dernière observation me paraît bien propre à démontrer que la matière colorante sublimée est plus pure que celle qui ne l'est pas; elle est d'ailleurs tout-à-fait conforme à ce que nous en avons vu nous-mêmes.

Ainsi on voit, par les propriétés que je viens d'indiquer, que notre alizarine et le rouge de garance de Runge rapprochent autant qu'on peut l'espérer de deux produits organiques préparés par des moyens si différens, que, selon toute apparence, l'alizarine doit être un produit plus pur, par cela même qu'il est sublimé et cristallisé, et qu'on peut la reproduire plusieurs fois toujours identique à elle-même.

De ce que le rouge, le pourpre et l'orange de garance ont la propriété de se sublimer, Runge en conclut sans hésiter, que l'alizarine, qui s'obtient par sublimation, se compose des trois corps : et je crois qu'en ce point il commet une erreur grave.

Avant de se prononcer d'une manière aussi positive, la chose méritait bien, ce me semble, qu'on l'examinât de plus près. Or, Runge ne dit pas avoir préparé de l'alizarine et y avoir reconnu la présence de ces trois substances. Il s'appuie seulement sur un des procédés que nous avons indiqués, non pas pour obtenir l'alizarine pure, mais uniquement pour prouver qu'on pouvait seulement en extraire au moyen du charbon sulfurique.

Mais même en acceptant ce procédé, quoique peut-être des moins favorables pour la pureté du produit, il est de voir que les trois produits de Runge ne peuvent exister dans la partie sublimée. En effet, il nous dit l'extraction de ce produit est fondée sur son peu de so bilité dans l'esprit de vin. Ainsi, pour l'obtenir à l' de pureté complète, il soumet de l'alizari à plusie macérations aqueuses, dans de l'eau à 12°, puis il p ces macérations au travers d'une mousseline, les la reposer, et il recueille le dépôt sur un filtre, le la l'eau froide, le reprend ensuite par de l'esprit de bouillant, filtre à chaud, recueille le dépôt qui se fo par refroidissement, le lave avec de l'alcool froid, e résidu obtenu est l'orange pur. Il est donc évident les lavages aqueux entraînent ce produit, et Runge n avertit que les acides favorisent sa solubilité dans l'e Or, comment prépare-t-on le charbon sulfurique? N' ce pas en délayant d'abord la garance avec de l'ac sulfurique concentré (1) et après macération c venable? Ne lave-t-on pas à grande eau pour enl l'acide? En supposant, ce qui n'est nullement démon que l'orange ait résisté à cet agent puissant, aussi b que l'alizarine, n'est-il pas positif qu'il a nécessa ment été entraîné et même dissous par les lavages aque Il y a plus encore, c'est qu'en admettant qu'une pa de l'orange ait résisté et soit demeurée dans le charb sulfurique, il ne faut pas oublier que nous prescrivo pour obtenir ce que nous nommons l'alizarine b ou extrait alcoolique épuré, de séparer les premi

---

(1) *Bulletin de la Société Industrielle de Mulhausen*, n° 3.

teintures qui entraînent la matière grasse, et de laver avec de l'eau l'extrait alcoolique. Il devient donc bien présumable que le peu d'orange qui pourrait rester serait entraîné dans ces éliminations successives. Enfin, pour fournir une dernière preuve que les lavages aqueux doivent enlever l'orange, nous citerons l'opinion de Runge lui-même qui, pour obtenir son rouge, prend de la garance lavée, la traite par la solution d'alun, etc.; et on voit que toutes les manipulations auxquelles il a recours, n'ont pour but que de séparer le rouge du pourpre, sans faire mention aucune de l'orange, d'où on peut conclure qu'il ne le regarde pas comme faisant partie de la garance lavée. Je crois donc être tout-à-fait dans le vrai, en disant que l'orange n'existe plus dans l'extrait alcoolique lavé, et à plus forte raison dans l'alizarine sublimée qu'on prépare avec cet extrait. En effet, et nous l'avons dit à diverses reprises, l'alizarine pure se sublime sans reste : ce qui signifie, selon Runge, qu'elle ne contient pas d'orange; car il dit positivement qu'à chaque fois qu'on le sublime, il y en a toujours une portion de décomposée, et par contre un résidu charbonneux.

Je pense qu'il est inutile d'insister davantage, et qu'on regardera avec moi, comme chose bien démontrée, que l'orange de Runge ne peut pas faire partie de notre alizarine bien préparée. Reste à savoir si elle contient du pourpre comme il le prétend. Je rappellerai, avant de m'occuper de cette question, ce que Runge entend par *pourpre*, et je comparerai ensuite ce produit avec celui que nous avons nommé *purpurine*.

Runge, pour obtenir son pourpre, commence par laver la garance, la traite ensuite par une solution d'alun

bouillante, puis il précipite cette solution alunée par l'acide sulfurique, recueille les flocons qui se séparent, les lave d'abord à l'eau pur après avec de l'acide hydrochlorique faible, reprend le pourpre ainsi lavé par de l'alcool à 40° bouillant; on fait évaporer et cristalliser une première fois, puis une deuxième, et toujours dans le même véhicule, pour en séparer une portion d'eau-mère restée adhérente; et enfin, on traite par l'éther qui laisse encore une matière brune.

Runge aurait pu, pour abréger, dire que son pourpre s'obtenait, à très peu près, par le procédé que nous avions indiqué pour extraire la purpurine. En effet, de part et d'autre, on lave la garance, on la traite par l'alun, on précipite la solution par l'acide et on lave la matière colorante précipitée. Runge la fait ensuite dissoudre et cristalliser deux fois dans l'alcool; puis il termine par un traitement éthéré qui laisse une matière brune, tandis que, nous, nous traitons (1) immédiatement par l'éther qui sépare aussi non seulement la matière brune, mais une portion de matière colorante combinée à l'alumine ou à du phosphate de chaux, et qui forme une espèce de laque insoluble. Pour obtenir la purpurine, on distille, pour recueillir les $\frac{4}{5}$ de l'éther et on abandonne le résidu dans une capsule à une évaporation spontanée. La purpurine cristallise en houppes soyeuses et très légères, d'une couleur ponceau plus ou moins clair ; elles sont facilement solubles dans une dissolution bouillante d'alun, qui devient par là d'un rouge rosé des plus purs, et susceptible

(1) Deuxième mémoire lu à l'Institut le 30 juillet.

de fournir une belle laque par l'addition d'une solution de carbonate de soude.

Ces deux manières d'opérer sont trop identiques pour amener des différences sensibles dans le résultat, et il est facile de s'en convaincre par les propriétés dont jouissent ces deux produits.

PURPURINE DE ROBIQUET ET COLIN.	POURPRE DE GARANCE DE RUNGE.
Eau.	
Se dissout plus facilement que l'alizarine dans l'eau pure et bouillante. La solution a une couleur rose vineuse, elle ne précipite pas par les sels barytiques.	La dissolution faite à chaud dans de l'eau très pure est de couleur rose *foncé*, ne laisse pas déposer de flocons par le refroidissement.
Alcalis.	
Se dissout très facilement dans l'eau ammoniacale. La teinture produite est d'un *beau rouge groseille* qui se conserve tout en s'affaiblissant de nuance en étendant d'une plus grande quantité d'eau. Les eaux de chaux, de baryte et de strontiane précipitent cette solution en *flocons rouges.* Toute la matière colorante est entraînée. Mêmes effets avec la potasse et la soude.	L'ammoniaque liquide donne une liqueur d'un *rouge magnifique.* La solution de potasse prend avec le pourpre une couleur *rouge cerise superbe.*
Acides.	
L'acide sulfurique concentré en opère une prompte et complète solution qui est rouge, mais qui par l'addition de l'eau précipite en flocons *jaunes assez foncés*; se comportant avec les alcalis comme avec la purpurine primitive.	Les acides *étendus* le dissolvent à la chaleur de l'ébullition avec une couleur jaune, et il se dépose par le refroidissement des flocons de couleur *jaune orange.*
Alun.	
L'eau d'alun bouillante en dissout une assez grande quantité, et on obtient ainsi une teinture rouge rosé d'une très belle nuance, tout-à-fait semblable à celle des teintures alunées faites avec des garances bien lavées.	La dissolution d'alun contenant le pourpre de garance a une couleur rose foncé.

PURPURINE DE ROBIQUET ET COLIN.	POURPRE DE GARANCE DE RUNGE.
Chaleur.	
Se liquéfie complétement, et elle offre par refroidissement une masse radiée. Si on pousse l'action de la chaleur, elle semble d'abord opposer plus de résistance que l'alizarine, mais elle ne tarde point à se volatiliser en aiguilles plus rouges. La portion sublimée traitée par l'eau ammoniacale donne une solution de couleur rouge violette.	Se fond en un liquide visqu brun foncé d'où s'élèvent des v peurs rouges qui se condense sur les parois du vase, non so forme d'aiguilles, mais sous ce d'une couche rouge. Si on élè la température pour la chas hors du tube; elle est remplac par un enduit charbonneux, telle sorte qu'après avoir été s blimé ce produit ne peut pl l'être de nouveau.

Je crois que si Runge n'est pas parvenu à obtenir d aiguilles détachées, cela tient ou à trop de précipitati dans l'élévation de température, ou à ce qu'il restait e core dans son produit de la matière grasse qui envelopp les cristaux, se volatilisait en même temps et les liqu fiait. Au reste, il se pourrait aussi que la purpurine q nous avons préparée et décrite en 1827, c'est-à-dir l'époque de sa découverte, n'ait pas été complétem privée d'alizarine; ce qui le rendrait assez probable, c' la couleur rouge violeté que les aiguilles obtenues dé loppaient dans l'eau ammoniacale; et cette espèce d'a malie nous avait porté à croire que la purpurine pour bien n'être qu'une modification de l'alizarine. Q qu'il en soit, il n'en est pas moins évident que la pur rine et le pourpre de Runge sont réellement le mê corps : mais peut-être un peu plus pur dans un cas d dans l'autre. Voyons maintenant si, comme le prét Runge, l'alizarine est réellement un produit mixte, en d'autres termes, si elle contient de la purpurine. M faisons remarquer encore une fois que, s'il en était ai l'alizarine fournirait à chaque nouvelle sublimation

résidu charbonneux : car c'est un des caractères sur lequel Runge insiste le plus particulièrement, et il affirme positivement que l'on ne peut pas sublimer de nouveau le pourpre sans qu'il se décompose ; et il dit aussi que le rouge se sublime plusieurs fois sans laisser de résidu. Or, c'est précisément ce que nous avons énoncé nous-mêmes (V. t. XXXV, p. 239, *Annales de Physique et de Chimie*) ; et il en faut bien conclure, je le répète, que notre alizarine ne contient pas de purpurine, puisque celle-ci se décompose à une deuxième sublimation.

Le rouge de Runge est insoluble dans l'alun, et c'est aussi là un des caractères sur lesquels il s'appuie le plus. Mais nous avons également fait remarquer cette insolubilité dès notre premier Mémoire, et nous étions même fort embarrassés de nous rendre compte de cette propriété : car nous étions alors disposés à croire qu'il n'y avait dans la garance qu'une seule matière colorante ; et nous ne concevions pas comment la garance lavée donnait une riche teinture dans l'eau d'alun, tandis que ce que nous regardions comme le principe colorant pur ne s'y dissolvait pas : et c'est ce caractère qui nous fit soupçonner la deuxième matière colorante, la purpurine, dont nous avons donné la description dans notre second Mémoire. Enfin, un dernier caractère auquel Runge accorde avec raison, parce qu'il est bien tranché, une grande importance, c'est la coloration en bleu par les alcalis caustiques ; mais nous l'avons semblablement établi dans notre deuxième Mémoire (1) qui, malheureusement, n'a jamais été publié en entier, mais qui devait être inséré

(1) 30 juillet 1827.

dans le Recueil des savans étrangers et qui est rest dans les archives de l'Institut.

Un chimiste avait prétendu à cette époque que l'aliza rine était une résine incolore, teinte par de la purpurine Pour répondre à cette objection, nous fîmes bouillir un gramme d'alizarine avec une solution d'alun, et à chaqu nouveau traitement le résidu insoluble était essayé pa une eau alcalisée, pour voir si la richesse tinctoriale s'é tait amoindrie; et il est dit à la page 3 de ce deuxièm Mémoire :

« Le second résidu a été soumis à l'action de la chaleu « dans un tube, et on a obtenu de nouveau de l'alizarin « qui s'est entièrement dissoute dans de l'eau très lég « rement ammoniacale et a donné une teinture très ri « che d'un bleu presque pur et à peine nuancée d'u « peu de violet. Ainsi, ajoutons-nous, plus on purifi « l'alizarine, plus elle tend à donner du bleu par le « alcalis. »

Il ne reste donc, selon moi, aucun motif plausible qu puisse autoriser Runge à dire que l'alizarine bien pr parée est un produit complexe; il se peut sans doute si on opère mal, qu'elle soit accidentellement souillée pa quelques substances étrangères et particulièrement pa de la purpurine qui, après tout, pourrait bien n'en êtr qu'une simple modification : car j'ai cru remarquer dan mainte occasion que, croyant avoir affaire à de l'aliza rine, j'y retrouvais plusieurs des caractères de la purpu rine, et réciproquement. On sait, en effet, que les ma tières organiques sont si mobiles dans leur composition qu'il n'y aurait rien d'étonnant dans ces transforma tions.

pour achever de justifier l'alizarine de tout
je dirai que, depuis dix ans qu'elle est connue,
é un grand nombre d'échantillons, et beaucoup
tes sont à même de vérifier si ces échantillons
ent pas les mêmes caractères que ceux que je
, savoir : d'être à peu près insoluble dans l'eau
aillante, de colorer en bleu les alcalis caustiques
t de le sublimer sans reste, c'est-à-dire de jouir
es propriétés caractéristiques attribuées par
rouge de garance.

aux matières de moindre importance, signalées
, ce qu'il nommé l'*orange* de garance est ce qui
as d'intérêt, puisqu'il le considère aussi comme
re colorante. Dans notre premier travail, nous
mention d'une substance jaune pulvérulente,
ante et comme micacée, que nous obtenions en
extrait alcoolique de gelée de garance. Comme
ne nous paraissait pas mériter une attention
nous n'avons pas cherché à en déterminer les
, et j'ignore si c'est un de ceux obtenus par
ais j'en ai souvent recueilli un autre qui me
ir la plus grande analogie avec ce que ce chi-
elle l'orange ; mais je l'obtiens d'une manière
différente. Runge le trouve en suspension
vages aqueux de l'alizari, tandis que je le retire
macérer dans l'éther le méditullium ligneux
nce, c'est-à-dire en la dépouillant de son pa-
. Ces teintures éthérées sont d'un beau jaune
les fait distiller aux trois quarts et il se forme,
dissement, au fond de la cornue, un enduit
ngé qui, recueilli sur un filtre, s'en détache

facilement en plaques ou feuillets légers, formant un espèce de feutre composé d'une multitude de petit aiguilles très déliées, qui s'entrelacent, qui jouissent d propriétés tout-à-fait semblables à celles que Runge a tribue à l'*orange*.

Cette matière est presque insoluble dans l'eau pur même à l'aide de la chaleur; cependant elle lui commun que une teinte fauve. L'alcool en dissout à peine à la ten pérature ordinaire; mais par l'ébullition il acquiert u couleur jaune d'or, et la petite quantité qui s'est dissou se précipite en partie, par refroidissement, sous forn de très petites aiguilles; l'éther en dissout davantage présente d'ailleurs les mêmes phénomènes; l'acide acé que lui fait prendre une couleur jaune clair; il en d sout une petite quantité qui se précipite également, p refroidissement, sous forme cristalline; l'acide sulfu que la dissout bien et prend une couleur rouge jaunâtr si on étend d'eau, la substance se précipite en floco jaunes et la liqueur demeure incolore. La potasse la d sout et prend une couleur rouge rosé; la teinture amm niacale tire sur le brun; exposée à l'action de la chale dans un tube, elle se sublime avec un peu de difficul elle forme un enduit cristallin jaune, mais ne donne p d'aiguilles détachées, laisse un charbon assez volun neux, etc. Je crois donc qu'on peut regarder ces de produits comme tout-à-fait identiques, quoique obte par des moyens très distincts. Quant au jaune dont pa Runge, je n'ai point eu l'occasion de le remarquer; m mon collaborateur, M. Lagier, m'a dit l'avoir souvent r contré dans ses essais, en teignant avec de l'extrait alc lique. Lavé à l'éther, pour enlever la matière grasse

arrive assez fréquemment, dans ce cas, que le fond blanc, ou partie non mordancée d'une étoffe, sorte du bain teint en jaune clair, comme si au lieu de garance on eût employé du quercitron. Mais il suffit de laver d[illegible]de l'eau ordinaire pour enlever immédiatement [illegible]leur jaune, qui se dissout parfaitement dans l'e[illegible]ns toucher aux autres couleurs appliquées sur les mordans.

Du reste, tout en reconnaissant l'avantage de distinguer et de décrire tous les produits divers qui existent dans un même composé, on conviendra qu'il en est dans le nombre qui, par leur importance, méritent seuls de fixer l'attention. Tels sont, par exemple, l'alizarine et la purpurine qui sont les véritables matières tinctoriales, sous quelque dénomination qu'on les désigne; elles seules se combinent aux mordans et aux étoffes d'une manière assez intime pour pouvoir résister aux divers agens auxquels le teinturier a recours pour rehausser l'éclat de la couleur et s'assurer de sa solidité.

Le but essentiel de cette notice étant de démontrer que les deux principaux produits tinctoriaux, retirés par Runge de la racine de garance, sont précisément les mêmes que ceux qui ont été décrits en 1826 et 1827, par M. Colin et moi, je n'entreprendrai pas de discuter tous les autres points du Mémoire très étendu de cet habile chimiste, je me bornerai seulement à quelques observations sommaires. Ainsi, je ferai remarquer qu'aucun des procédés qu'il a mis en usage ne sont assez simples pour être appliqués en grand. Je dirai encore que je suis fort éloigné de partager l'opinion de Runge sur le rôle que joue, dans la teinture en garance, chacune des matières colorantes qu'elle contient. Ainsi, il regarde la purpurine comme

faisant la base principale des rouges turcs : j'ai de bonnes raisons de croire qu'elle y contribue ; mais je pense aussi, comme je l'ai dit ailleurs, que l'alizarine est la base de toute [illegible]e de garance. Cette opinion, si je ne m'abuse étra[illegible] sera, quoi qu'on fasse, généralement reconnue tôt ou tard.

Un fait bien digne de remarque, et que nous avons déjà signalé ailleurs, c'est que l'alizarine, malgré sa puissante affinité pour l'alumine, n'a cependant pas assez d'énergie pour se dissoudre dans l'eau d'alun, dont la base se trouve là suffisamment défendue par l'acide ; tandis que la purpurine, qui se laisse plus facilement enlever à l'alumine, soit par les avivages, soit même par la seule influence solaire, s'y dissout cependant aisément. Ce résultat, qui semblerait impliquer contradiction, recevrait une explication plausible, si, comme le prétend Runge, et comme l'ont établi MM. Schlumberger et Persoz, la teinture en garance ne devait sa solidité qu'à la combinaison triple de la chaux, de l'alumine et de la matière colorante ; mais alors il resterait à concevoir comment on peut obtenir des teintures solides avec de l'alizarine sublimée et de l'eau distillée sans aucune addition de substances étrangères.

Expériences sur la Chaleur spécifique des Gaz et de l'Air à Pressions différentes;

PAR C. G. SUERMAN,
Docteur en Sciences et en Médecine.

EXTRAIT.

Ce fut en 1815 que M. Gay-Lussac, déterminant par l'expérience et par le calcul le froid de l'évaporation dans de l'air sec à différentes températures, porta de la précision dans une théorie vague et incertaine jusqu'alors (1). Depuis ce temps, cette question fut tout-à-fait oubliée en France. M. Gay-Lussac, qui l'appelle une des plus intéressantes de la physique, avait indiqué que l'on pourrait en tirer un moyen pour déterminer l'état hygrométrique de l'air, ainsi que la capacité des gaz pour la chaleur. Ce fut en Allemagne et en Angleterre que l'on chercha à résoudre le premier de ces problèmes.

Les essais de Hutton, de Leslie et d'autres savans étaient restés très imparfaits, lorsque M. Auguste de Berlin publia, sous le nom de *Psychromètre*, un appareil à l'aide duquel il se proposait de déterminer l'élasticité de la vapeur contenue dans l'ai. Cet appareil ne consiste réellement qu'en deux thermomètres très délicats, séparés par une cloison en bois. La boule de l'un des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 82.

thermomètres est enveloppée de toile que l'on tient constamment mouillée, à l'aide d'un fil de coton communiquant avec un petit réservoir d'eau distillée. L'observation des deux thermomètres, jointe à celle du baromètre, donnent les élémens nécessaires pour la solution théorique du problème : laquelle M. Auguste fait d'après les principes posés par M. Gay-Lussac.

Depuis, MM. Baumgartner, Bohnenberger, Stierlin, et d'autres savans allemands, ont cherché à éclaircir cette théorie par des observations comparatives ; tandis qu'en Angleterre MM. Ivory, Anderson, et tout récemment le professeur Apjohn de Dublin, ont traité la même question avec beaucoup de soin. Ainsi, d'après ces recherches, l'on est d'accord en Angleterre, comme en Allemagne, que le psychromètre est l'unique instrument qui, dans l'état actuel de la science, puisse servir à l'hygrométrie, quoiqu'il y ait encore des difficultés à résoudre, dont la discussion nous éloignerait trop du but que nous nous sommes proposé.

Ce but, c'est l'exposé d'une suite d'expériences faites afin de résoudre l'autre problème indiqué par M. Gay-Lussac. Elles ont été posées quelques mois après des expériences faites dans le même sens par M. Apjohn (1), dont, à la vérité, je n'ai eu connaissance qu'étant déjà engagé dans mon travail. Mais comme les expériences que je viens de citer ont été faites d'une manière toute différente, et que je ne crois pas qu'elles soient généra-

(1) *London a. Edinb. Philos. Magaz. a. journal of Science*, nov. 1835, p. 385.

lement connues en France, je me permettrai de les résumer en quelques mots.

M. Apjohn prend un tube de verre d'une longueur de $1^m,27$, et d'un diamètre de $7^{mm},6$, recourbé en forme de siphon, et contenant à sa partie inférieure de l'acide sulfurique concentré. A ce siphon il attache, d'un côté, deux vessies fermées par des robinets; de l'autre, un tube de verre horizontal, contenant deux thermomètres, l'un sec, l'autre ayant la boule enveloppée de toile mouillée : une des vessies contenait du gaz, l'autre de l'air. Or, en chassant cet air de la vessie par une pression constante, il parvint à faire refroidir le thermomètre mouillé, de sorte qu'en faisant succéder le courant de gaz immédiatement après celui d'air, le froid d'évaporation atteint son maximum, et la température du thermomètre mouillé devient stationnaire. Une partie du gaz introduit dans la cuve hydrargyro-pneumatique, servait à l'analyse. Immédiatement après la première expérience, M. Apjohn remplit les deux vessies à la fois d'air atmosphérique et chercha de la même manière le maximum de froid produit. La comparaison des deux résultats donnait la chaleur spécifique du gaz de la manière suivante :

D'après ces recherches hygrométriques, M. Apjohn admet la formule suivante, qui revient à peu près à celle de M. Gay-Lussac,

$$c = \frac{e' l}{48 (t - t')} \times \frac{30}{p} (1),$$

(1) La seule différence consiste en ce que M. Gay-Lussac admet, au lieu de p, $p - e'$.

et dans laquelle c désigne la capacité du gaz, l la chaleur latente de la vapeur d'eau, t et t' les deux températures observées; e le maximum d'élasticité de la vapeur d'eau correspondant à t', p la pression barométrique. La première observation donne, d'après cette formule, la chaleur spécifique du gaz employé. On la corrige d'après la quantité d'air atmosphérique entrée par voie d'endosmose et déterminée par l'analyse. Ensuite l'on obtient, par la seconde observation, le même terme pour l'air atmosphérique : le rapport enfin de ces deux chaleurs donne la valeur cherchée.

Il faut observer que M. Apjohn néglige, dans la première formule, de diviser la valeur de c par la densité du gaz. En faisant attention à cette erreur, on trouve les valeurs suivantes de la chaleur spécifique, d'après ses expériences.

	Sous volume égal.	Sous poids égal.
Air atmosphérique....	1,0000	1,0000
Hydrogène..........	1,8948	27,5497
Azote..............	0,9887	1,0169
Oxide de carbone.....	1,0808	1,1167
Protoxide d'azote.....	1,1652	0,7631
Acide carbonique.....	1,0916	0,7161

Pour l'hydrogène, ce terme est le moyen de 4; pour l'azote, de 2; pour l'oxide de carbone, de 3; pour le protoxide d'azote, de 2; pour l'acide carbonique, de 3 expériences.

Venons maintenant à l'exposé de nos propres expériences. Un courant de gaz, d'une pression constante, est produit par un appareil de gazomètre analogue à celui

de Delaroche et Bérard (1) ; de même le gaz, après avoir servi à l'expérience, est reçu dans un autre gazomètre sous pression constante. Mais comme les expériences étaient dirigées de sorte que le contenu d'un seul gazomètre, qui était de 38 litres, suffisait à chacune, on faisait, après celle-ci, repasser immédiatement le gaz du second dans le premier gazomètre, afin de répéter l'expérience un certain nombre de fois.

Les auteurs que je viens de citer avaient renfermé le gaz dans des vessies, placées dans des ballons de verre, communiquant avec les gazomètres, afin d'éviter l'absorption du gaz par l'eau et son mélange avec l'air. Comme ce moyen aurait trop compliqué mon appareil, je remplissais les réservoirs d'une solution très concentrée de muriate de soude, sel qui diminue beaucoup la faculté absorbante de l'eau. Je me suis assuré qu'en faisant passer à plusieurs reprises le gaz oxigène, hydrogène, l'oxide de carbone, et même le protoxide d'azote, par cette solution, ils ne contenaient qu'une très faible portion d'air. En outre, j'avais soin, avant de puiser d'un gaz dans un autre, de faire bouillir fortement cette eau salée, afin d'en chasser les particules de gaz ou d'air contenues.

Comme il est essentiel, dans ces expériences, que le gaz soit parfaitement desséché, celui-ci, en sortant du gazomètre, passait premièrement au fond d'un grand flacon de Woulff, rempli en partie d'acide sulfurique concentré et de fragmens de verre, afin d'augmenter la sur-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXXV, p. 92 et suiv.

face desséchante ; ensuite le gaz, par un cylindre d'une longueur de 90 décim. et d'un diamètre de 73 mm, rempli de chlorure de calcium. Ainsi privé de toute vapeur d'eau, il était conduit dans un tube recourbé de fer-blanc, d'un diamètre de 22 centim. Chaque branche perpendiculaire de ce tube contient un excellent thermomètre de Greiner, dont l'échelle sort de l'appareil, à l'aide duquel on peut observer très exactement des $\frac{1}{15}$ de degrés centigrades. Les boules des deux thermomètres sont placées de manière à ce qu'elles n'agissent pas l'une sur l'autre. Le premier thermomètre sert à déterminer la température du courant à sa sortie de l'appareil desséchant ; l'autre, dont la boule est enveloppée de tissu de batiste mouillé, peut être séparé à volonté du tuyau, à l'aide d'une vis : opération nécessaire pour humecter la boule de temps à autre. Ayant soin d'augmenter d'avance la pression intérieure de manière à ce qu'il s'échappe un peu de gaz pendant l'ouverture de la vis, l'on peut être sûr, en bouchant de suite, qu'il ne pénètre pas d'air dans l'appareil. Un manomètre, placé entre les deux thermomètres, indique la pression du courant.

Pour obtenir la température stationnaire du thermomètre mouillé avec la dernière précision, on suit la méthode commune des séries ascendantes et descendantes ; l'on commence par refroidir le thermomètre humide un peu au dessous de la température cherchée ; et en l'introduisant dans le tuyau, on observe, à des intervalles de temps fixes, les accroissemens de température. Lorsque celle-ci est devenue sensiblement stationnaire, on suspend pour un moment le courant, en fermant le robinet. Aussitôt le thermomètre commence à se réchauffer par

e calorique rayonnant de l'enceinte. Lorsqu'il a dépassé un peu la température fixe, on rouvre le robinet, de anière qu'en observant aux mêmes intervalles de temps, n obtient une série descendante. Le terme moyen des ux températures finales représente très exactement le rme cherché. Cependant, comme d'ordinaire la coïncince était parfaite, je me contentais de faire le plus sount quelques observations à séries ascendantes, et queles autres à séries descendantes, et de chercher d'après es le terme moyen.

Dans mes premiers essais, il y avait une différence as: grande entre le froid d'évaporation observé et calculé près la théorie de M. Gay-Lussac. L'expérience le onait constamment bien moindre que le calcul. Mais ntôt j'aperçus qu'ils s'accordaient d'autant mieux que courant d'air était plus rapide. Or, comme la quantité vapeur formée, et la vitesse du courant augmentent en me temps, celle-ci comme telle ne peut influer sur la npérature stationnaire, la chaleur absorbée d'une part tant la même que celle fournie de l'autre. Ainsi, la férence de la théorie et de l'expérience dépend d'un tre élément : et en vérité elle trouve son explication ite naturelle dans le rayonnement de l'enceinte qui ntient les thermomètres. La quantité de chaleur que lui-ci fournit, dans un temps donné, à la formation de vapeur d'eau, ne dépend que de la différence de temrature entre le tuyau et le thermomètre. La quantité a contraire que cède, dans le même temps, l'air à la vaeur qui se forme, augmente avec la quantité de cette apeur, et ainsi avec la vitesse du courant : d'où il suit

que l'effet relatif du rayonnement diminue avec même vitesse.

Nous avons long-temps cherché un moyen de ca cet effet relatif du tuyau. L'on peut assez bien cr naître l'effet absolu, en déterminant la vitesse de r dissement dans l'enceinte vide. Mais comme il e possible de trouver la quantité de vapeur qui se dans un temps donné, et qu'on ignore par conséqu quantité absolue de calorique qu'elle absorbe, j obligé de renoncer, jusqu'à présent, à ce calcul, que intéressant qu'il soit pour la solution du pro qui nous occupe.

Afin d'approcher le plus possible de la vérité, nous augmenté la vitesse du courant autant que le pern la nature de nos appareils. A cet effet, nous avons p réservoir à un étage plus haut que notre labora d'une manière analogue à celle de Delaroche et B pour déterminer la chaleur spécifique de l'air à pression. Mais afin d'éviter cette augmentation de sion, nous avions établi en quelque sorte une for pirante dans le gazomètre, qui recevait le gaz aprè périence, en alongeant le bras du siphon par s'écoulait le liquide. Ainsi, nous avions obtenu manomètre, placé entre les deux thermomètres, n geait pas pendant l'observation ; de sorte que le mètre, observé avec beaucoup de soin, indiquait tement la pression du courant. En outre, l'on pou l'aide du robinet placé entre le réservoir et le gazon régler les différences accidentelles de pression, de m qu'elle restait tout-à-fait constante pendant la du l'observation. La vitesse du courant à laquelle je

; ainsi était de 50 litres en dix minutes de temps. 'oici maintenant le résumé des expériences faites de ianière décrite. Les gaz ont été préparés avec tous les s convenables par M. Van Setten, chimiste très ha-, dont je me plais à rapporter ici le nom. Afin d'en plir les tuyaux et l'appareil dessêchant, je commençais faire le vide à plusieurs reprises. Enfin la capacité ı chaleur a été calculée d'après la formule

$$c = \frac{5\,c'\,(650 - t')}{85\,(t - t')\,(p - e')},$$

. les lettres désignent les valeurs indiquées plus haut. cru éviter une erreur généralement commise, en ant pour la chaleur latente de la vapeur, au lieu du e constant 550°, qui la désigne à 100° C., le terme ble 650° — t', parce que ce n'est pas la chaleur latente : vapeur d'eau qui est une constante à chaque température, mais la quantité absolue de chaleur qu'elle ient : c'est-à-dire la somme de sa chaleur latente et ible.

NOMS DES GAZ.	Numéros.	Pression du courant.	Température du courant.	Température de la surface évaporante.	Froid de l'évaporation.	Élasticité de la vapeur formée.	gaz.
Air atmosphérique δ = 1,0000.	1	778,166	23,875	8,781	15,094	8,790	0
	2	762,519	21,719	7,531	14,188	8,155	0
	3	758,227	21,219	7,156	14,063	7,947	0
	4	762,621	21,000	7,156	13,844	7,947	0
	5	762,621	21,000	7,156	13,844	7,947	0
	6	761,505	22,187	7,687	14,500	8,215	0
	7	752,867	20,687	6,875	13,812	7,840	0
	8	759,649	19,531	6,250	13,281	7,511	
	9	752,131	17,906	5,350	12,656	7,056	
	10	752,131	18,094	5,281	12,813	7,069	
	11	762,621	21,250	7,250	14,000	7,994	
	12	762,621	21,000	7,062	14,000	7,910	
Oxigène δ = 1,1026	1	774,965	18,500	5,875	12,625	7,337	
	2	755,585	18,500	5,750	12,750	7,280	
	3	754,849	18,625	5,719	12,706	7,267	
	4	754,849	18,875	5,906	13,969	7,352	
	5	755,585	19,000	5,844	13,156	7,323	
	6	755,585	18,865	5,875	13,000	7,337	
	7	755,585	19,094	5,969	13,125	7,381	
	8	753,960	19,156	5,969	13,187	7,381	
	9	753,960	19,000	5,969	13,031	7,381	
Hydrogène δ = 0,0688	1	749,362	17,875	7,500	10,375	8,119	
	2	759,802	17,312	7,250	10,062	7,994	
	3	759,548	17,437	7,281	10,156	8,009	
	4	758,252	17,500	7,344	10,156	8,041	
	5	757,770	17,500	7,344	10,156	8,041	
	6	762,418	17,500	7,500	10,000	8,119	
	7	761,630	17,875	7,719	10,156	8,231	
	8	757,236	18,031	7,750	10,281	8,244	
	9	752,334	18,250	7,844	10,406	8,294	
Oxide de carbone δ = 0,9678	1	769,85	22,500	7,781	14,719	8,262	
	2	771,689	22,875	8,094	14,781	8,424	
	3	758,938	22,750	8,031	14,719	8,391	
	4	786,827	21,250	7,531	13,719	8,134	
	5	776,718	21,125	7,312	13,812	8,025	
	6	771,785	23,125	8,157	14,968	8,457	
Protoxide d'azote δ = 1,5269	1	762,445	21,250	7,844	1,3406	8,294	
	2	755,941	20,875	7,875	13,000	8,311	
	3	769,405	20,625	7,750	12,875	8,246	
	4	758,887	20,781	7,875	12,906	8,311	
	5	754,645	20,875	8,000	12,875	8,375	
	6	755,909	20,625	7,812	12,812	8,278	
Acide carbonique δ = 1,5245	1	759,344	20,000	7,406	12,594	8,072	
	2	753,629	20,562	7,250	13,312	7,994	
	3	757,975	20,250	7,219	13,031	7,979	
	4	757,719	19,312	6,969	12,343	7,585	
	5	759,294	19,500	6,875	12,625	7,810	
	6	766,329	19,250	6,875	12,375	8,810	
	7	768,234	20,375	7,000	13,375	7,871	
	8	759,929	20,000	7,094	12,906	7,947	

Comme les expériences s'accordent très bien entre elles, je me permets d'en déduire les termes moyens, après les corrections nécessaires, et de les comparer aux résultats des expériences de Delaroche et Bérard, et de M. Apjohn. Cependant il est bon d'observer que, à cause de l'erreur inévitable qui les affecte tous, je ne rattache pas une grande valeur aux chiffres trouvés, si ce n'est pour chercher à en déduire quelques résultats généraux, relatifs à la méthode suivie, et aux questions qui nous occupent.

NOMS DES GAZ.	Chaleur spécifique comparée à l'eau d'après les expériences de		Chaleur spécifique comparée à l'air, sous volumes égaux, d'après les expériences de			Chaleur spécifique comparée à l'air, sous poids égaux, d'après les expériences de		
	Delaroche et Bérard.	Les nôtres.	Delaroche et Bérard.	Apjohn.	Les nôtres.	Delaroche et Bérard.	Apjohn.	Les nôtres.
...tmosphériq.	0,2669	0,3046	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
...gène	0,2361	0,2730	0,9765	»	0,9984	0,8848	»	0,9028
...rogène	3,2936	6,1892	0,9033	1,8948	1,5979	12,5401	27,5407	20,3191
...le	0,2734	0,3135	1,0000	0,9887	1,0005	1,0318	1,0169	1,0293
...de de carbone	0,2884	0,3125	1,0340	1,0808	0,9923	1,0805	1,1167	1,0255
...toxide d'azote	0,2369	0,2240	1,3503	1,1652	1,1229	1,5878	0,7631	0,7354
...de carbonique	0,2210	0,2124	1,2585	1,0146	1,0655	0,8280	0,7161	0,6975

En comparant les deux premières colonnes de ce tableau entre elles, nous voyons qu'à l'exception des deux derniers termes, tous ceux trouvés par nos expériences sont trop grands : cela tient sans doute au rayonnement de l'enceinte dans laquelle les thermomètres étaient placés ; car celui-ci tend à diminuer le froid de l'évaporation ; c'est-à-dire comme ce froid est, d'après la formule, en raison inverse de la chaleur spécifique calculée, le

rayonnement tend à donner la chaleur spécifique trop grande.

Cette erreur doit nécessairement affecter tous les gaz ; mais elle ne les affecte pas également. Peut-on explique cette inégalité par la mobilité différente des gaz, d'aprè la nature intime de leurs molécules : source d'erreur si gnalée surtout par M. Dulong, et qui entrave la plupar des expériences sur la chaleur spécifique des gaz? Je n le crois pas. En effet, cette propriété des gaz leur comm nique un effet refroidissant différent ; de sorte que l'év poration se faisant plus promptement dans du gaz hy drogène, par exemple, que dans l'acide carbonique, l froid de l'évaporation de celui-ci doit être relativemen plus petit que celui du premier gaz. Comme la chaleu spécifique calculée est en raison inverse du froid observé il s'ensuit que, d'après la différente mobilité des gaz, l'o devait s'attendre à trouver la chaleur spécifique du ga hydrogène trop petite, celle du protoxide d'azote et d l'acide carbonique trop grande. Mais l'expérience donn un résultat contraire : d'où il suit que cette propriét entre pour peu dans l'explication des résultats trouvé

Il me semble que le rayonnement de l'enceinte donn encore ici la solution toute simple des différences obte nues. En réalité, la vitesse du courant était égale pou tous les gaz, mais à raison de la différence de leur den sité, la quantité de gaz qui passait dans un temps donn n'était plus la même ; elle était, par exemple, en se minutes et demie de 49,38gr pour l'air atmosphériqu de 3,40gr pour le gaz hydrogène et de 75gr,28 pour l' cide carbonique. Ainsi la quantité de vapeur qui po vait se former par le refroidissement du gaz hydrogè

devait être bien moindre que celle formée par celui du même volume d'acide carbonique, et par conséquent l'effet du rayonnement plus grand dans le premier cas que dans le second : d'où il suit que la chaleur spécifique, calculée pour le gaz hydrogène, doit différer plus de la vérité que celle pour les gaz à densité plus grande.

Est-ce que nos expériences peuvent s'expliquer, en admettant, comme l'ont voulu M. Haycraft ; et plus récemment MM. de la Rive et Marcet, que tous les gaz ont ous le même volume la même chaleur spécifique ? Dans e cas-là, le froid de l'évaporation devrait nécessairement tre le même dans tous les gaz : ce qui est directement ontraire aux expériences. Mais, est-ce que les différences observées pourraient encore s'expliquer par la uantité différente de gaz qui, pour la même vitesse du ourant, passe dans un temps donné ? Pour le gaz hyrogène, quoique la différence soit assez grande, cela est ossible, à raison du peu de densité de ce gaz, et dans ce as, les expériences tendraient à confirmer la loi de I. Dulong, que les gaz élémentaires ont, sous le même olume, la même chaleur spécifique. Pour l'oxide de arbone, la différence est très petite ; mais pour les deux atres gaz composés, elle augmente tellement, en faisant ttention à leur plus grande densité, que nous croyons ue nos expériences ne permettent pas d'adopter pour ux la loi citée.

Nous avons encore fait une autre sorte d'expérience qui sert à déterminer, d'après le même principe, la chaleur spécifique de l'air atmosphérique à pressions différentes, moindres que la pression ordinaire. L'appareil qui nous a servi pour ce but consiste en quatre flacons

bitubulés de Woulff, réunis comme d'ordinaire par de tuyaux de verre, et remplis en partie d'acide sulfuriqu concentré et de fragmens de verre, afin de prévenir le secousses trop fortes du liquide, lorsque le courant d'ai y passe, et d'en augmenter l'effet desséchant. Le tul qui conduit l'air au fond du premier flacon est mu d'un robinet que l'on ouvre plus ou moins pour régl la quantité d'air qui passe dans un temps donné. I tube qui sort du dernier flacon conduit l'air bien dess ché dans un cylindre recourbé de fer-blanc, confection selon la même forme et les mêmes dimensions que cel des expériences précédentes. Ce cylindre contient même deux thermomètres, l'un fixe pour connaître température du courant, l'autre à boule mouillée, qui laisse dévisser, et un manomètre pour connaître la pre sion du courant. Une pompe pneumatique agit de l'aut bout du cylindre et détermine un courant d'air qui ent par le robinet, se dessèche en traversant les flacons rer plis d'acide sulfurique et parvient ainsi dans le cylindr Comme la pompe tend à faire un vide momentané dans cylindre où l'observation se fait, il convient de le plac entre les deux réservoirs, par lesquels le courant pass Afin de rendre celui-ci tout-à-fait constant, j'augmenta encore le volume du corps de pompe par une cloche et t troisième flacon, que je séparais des autres par une peti couche de mercure, sous laquelle l'air tiré du cylind était obligé de passer.

Ainsi, l'on obtient un courant d'air sec à une pressi moindre que celle de l'atmosphère. En faisant agir pompe avec une vitesse constante, résultat auquel parvient assez facilement à l'aide d'un métronome,

[redacted]

ant d'air aura une pression constante, comme par
ervation simultanée du baromètre et du mano-
e. Continuant à faire agir la pompe avec la même
se, mais en fermant de plus en plus le robinet, l'on
les courans d'une pression graduellement diminuée,
constante pour chaque position du robinet. De cette
ère les expériences suivantes ont été faites, depuis
ression de 691,10^{mm} jusqu'à celle de 319,63^{mm}. La
e du courant était bien plus grande que celle des
iences précédentes, savoir, de 20 litres pour chaque
te : d'où il suit qu'elles approchent plus de la vé-
et qu'en tout il n'est pas permis de combiner les
séries entre elles.

Pression du courant.	Température des courans.	Température de la surface évaporante.	Froid de l'évaporation.	Élasticité de la vapeur formée.	Chaleur spécifique d'après l'observation.	Chaleur spécifique d'après le calcul.	Différence.
1,10	21°,250	6°,031	15°,219	7^{mm},409	0,2866	0,2868	+0,0002
),49	21 ,312	6 ,062	13 ,250	7 ,423	0,2869	0,2868	—0,0001
5,20	20 ,750	5 ,750	15 ,000	7 ,280	0,2891	0,2872	—0,0019
9,21	21 ,438	5 ,594	15 ,844	7 ,210	0,2900	0,2895	—0,0005
0,24	21 ,594	5 ,469	16 ,125	7 ,135	0,2915	0,2905	—0,0010
8,34	21 ,656	4 ,812	16 ,844	6 ,885	0,2927	0,2936	+0,0009
0,75	21 ,687	4 ,686	17 ,000	6 ,811	0,2917	0,2941	+0,0024
6,60	20 ,875	4 ,250	16 ,625	6 ,626	0,2925	0,2945	+0,0018
4,55	21 ,562	4 ,187	17 ,375	6 ,604	0,3018	0,2970	—0,0048
8,86	21 ,750	4 ,031	17 ,719	6 ,535	0,2964	0,2974	+0,0010
7,07	20 ,750	2 ,937	17 ,813	6 ,099	0,3004	0,3004	0,0000
4,18	21 ,625	2 ,750	18 ,876	6 ,028	0,3017	0,3029	+0,0012
4,68	21 ,750	2 ,594	19 ,156	5 ,969	0,3011	0,3037	+0,0026
1,02	20 ,938	1 ,469	19 ,469	5 ,537	0,3081	0,3075	—0,0006
5,96	20 ,750	1 ,250	19 ,500	5 ,479	0,3075	0,3079	+0,0004
9,87	21 ,500	0 ,750	20 ,750	5 ,308	0,3105	0,3114	+0,0011
20,90	21 ,594	0 ,406	21 ,188	5 ,192	0,3131	0,3134	—0,0017
19,63	20 ,750	0 ,000	20 ,750	5 ,039	0,3149	0,3136	—0,0013

s'ensuit que la chaleur spécifique de l'air augmente

avec la diminution de pression. Cependant, cett mentation n'est pas très forte, parce que pour une tion de pression à moins que la moitié, elle n'e d'un dixième de la quantité totale. Toutefois, il fau égard aux sources d'erreurs citées ci-dessus. En r pour la dix-huitième expérience, le poids de l'air qui dans un temps donné, n'est pas encore la moitié d masse, dans la première expérience. Ainsi, les des chaleurs spécifiques à moindres pressions sero lativement aux autres, encore trop grandes. Mai effet s'oppose une autre cause qui, sans doute, su la première, c'est l'accroissement de la vitesse d'é tion à pression moindre, qui atteint son maximu le vide. Ainsi, nous retrouvons encore ici un eff logue à celui qui dépend de la nature différen gaz, savoir, que la mobilité de l'air augmente ave minution de pression : cette cause fait que les des chaleurs spécifiques de l'air, à pressions moi sont trop faibles relativement aux autres.

Nous regrettons qu'il n'y ait pas d'autres expé auxquelles nous pourrions comparer nos résultat voyons comment ceux-ci s'accordent avec la formu lytique donnée par M. Poisson. D'après ce math cien célèbre, en appelant γ la chaleur spécifique sion constante qui correspond à p, c celle qui corr à P, k le rapport entre la chaleur spécifique à p et à volume constant, l'on aura

$$\gamma = c \left(\frac{P}{p}\right)^{1-\frac{1}{k}}$$

Or, en admettant les valeurs généralement r l'on trouve

$$y = 0{,}2669 \sqrt[3{,}41]{\frac{760}{p}};$$

suit :

$p = 760^{mm}$	$y = 0{,}2669$
700	0,2734
650	0,2794
600	0,2860
550	0,2935
500	0,3018
450	0,3111
400	0,3222
350	0,3350
300	0,3505

omparant ces termes à ceux que nous avons trou-
n voit qu'ils croissent dans une proportion bien
rte ; de sorte qu'à commencer d'une pression
millim., les chaleurs spécifiques trouvées d'après
e surpassent celles qui dérivent de nos expé-
. Or, il est certain, quelles que soient les erreurs
ectent notre méthode, qu'elle donne toujours la
spécifique trop grande, à cause du rayonnement
einte. Donc, selon nos expériences, les valeurs
s par l'analyse sont des valeurs impossibles.

s pour déterminer la loi des changemens de la
spécifique pour des pressions différentes, laquelle
néthode ne saurait jusqu'à présent faire connaître,
ur essayer l'exactitude de nos expériences nous
employé une formule déduite d'après des princi-
s ingénieux, par M. Clapeyron (1). Cette for-
st la suivante :

---

(1) *ournal de l'Ecole polytechniq.*, cah. 23, t. XIV, 1834, p. 170.

$$\gamma = A - B \log p,$$

où *a* et *b* représentent des fonctions inconnues de la te pérature seule, et par cela, à peu près constante dans r expériences. Or, en les déterminant de celles-ci, d'ap la méthode des moindres carrés, l'on trouve

$$\gamma = 0{,}5139 - 0{,}07998 \log p;$$

d'où il suit $p = 760$, $\gamma = 0{,}2835$, valeur qui s'app che beaucop plus de la vérité que celle de nos premiè expériences. Or, en comparant les valeurs calculées cette formule avec celles déduites immédiatement de l' périence, l'on voit qu'elles se rapprochent singuliè ment. L'erreur probable, c'est-à-dire le nombre au d sous duquel l'erreur de la détermination peut tom avec la même facilité, calculée d'après la méthode moindres carrés, est pour chaque observation de 0,00 pour le coefficient A de 0,0070, pour B de 0,0026.

A l'aide d'une double pompe à compression, qui pou l'air à travers les flacons de Woulf, l'on pourrait, en p çant le robinet de l'autre côté du cylindre, répéter mêmes expériences pour des pressions plus grandes q celle de l'atmosphère. Il serait facile de disposer le ro net ou de lui substituer une vis de manière que l'on po rait faire changer très lentement la pression du courai En ôtant le robinet, on pourrait répéter les expérien du froid de l'évaporation à différentes températures, so la pression atmosphérique : mais à défaut des appare nécessaires, j'ai dû renoncer à ce travail.

éparation du Gaz Acide Carbonique d'avec l'Acide Sulfureux et l'Hydrogène Sulfuré;

PAR M. GAY-LUSSAC.

Dans beaucoup de circonstances on a besoin de contre exactement les proportions d'un mélange d'acide bonique avec l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré. ıais que plusieurs moyens ont été proposés ; je n'ose- ı même dire que celui dont je vais parler soit entièrent nouveau, et peut-être ne se recommandera-t-il : chimistes que par la manière tout-à-fait simple dont e mets en pratique.

Après avoir mesuré dans un tube gradué le mélange l'acide carbonique avec l'acide sulfureux ou l'hydroıe sulfuré, je prends une baguette de verre fermée par deux bouts, semblable à celles dont on se sert dans les oratoires comme agitateur, et un peu plus longue que ube gradué pour qu'on puisse la saisir et l'en retirer. barbouille environ le tiers de la baguette d'un peu de le de farine, on la roule dans de l'oxide de manganèse vérisé qui adhère à la partie recouverte de colle, puis l'introduit dans le mélange gazeux, le bout couvert xide de manganèse par en haut. A l'instant de l'introtion, on voit le volume gazeux diminuer rapidement, n quelques minutes l'absorption de l'acide sulfureux le l'hydrogène sulfuré est complète. Si l'un ou l'autre es deux gaz dominait dans le mélange, ou si l'on opé-

rait sur un volume trop considérable, il conviendrait de retirer la baguette, de l'essuyer, de la couvrir de nouveau d'oxide de manganèse et de l'introduire une seconde fois dans le tube. Cette opération, qui n'est que rarement nécessaire, répugne d'autant moins que l'oxide ne se détache pas de la baguette de verre et ne salit pas l'intérieur du tube. On peut substituer à la colle une bande de papier humecté que l'on roule autour de la baguette de verre, mais elle prend moins d'oxide de manganèse.

Le même procédé de séparation peut être appliqué au deutoxide d'azote.

Nouvelle observation sur l'Essai des Matières d'Argent par la Voie Humide;

Par M. Gay-Lussac.

Dans le cours des essais qui se font journellement au bureau de garantie de Paris, j'ai eu occasion de reconnaître une nouvelle circonstance qui pourrait induire en erreur les personnes qui déterminent le titre des matières d'argent par la voie humide, si elles n'en étaient pas prévenues. C'est que le sulfure d'argent n'est pas très facilement attaqué par l'acide nitrique; en sorte que si l'argent soumis à l'essai contenait quelques millièmes de sulfure d'argent, il pourrait arriver que ce sulfure ne fût pas dissous et que le titre de l'argent fût conséquemment estimé trop bas. Ce cas n'aurait lieu toutefois que parce

rait pas employé l'acide nitrique d'une force
e et en quantité suffisante. Quoi qu'il en soit,
gent contient du sulfure et qu'il en reste d'in-
s la solution nitrique, on s'en aperçoit facile-
parition d'une poudre très ténue, mais pe-
›uleur noire, qui se distingue de l'or contenu
ı dans l'argent par une apparence moins flo-
L'addition d'une nouvelle quantité d'acide ni-
entré amènerait la dissolution du sulfure d'ar-
j'ai trouvé préférable d'ajouter à la dissolution
, lorsqu'on y soupçonne la présence du sul-
olume d'acide sulfurique concentré de cinq à
›tres cubes. La dissolution du sulfure s'opère
mais pour plus de certitude on remet la dis-
trique au bain-marie bouillant, pendant quel-
s.
sulfurique doit être exempt d'acide muria-
ne l'était pas, il suffirait de le faire bouillir
nps et de rejeter la partie qui aurait passé à la
et entraîné l'acide muriatique. Je dois dire
yé plusieurs fois l'acide sulfurique concentré
:ce, et que je n'y ai jamais rencontré sensi-
acide muriatique.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	762,25	+ 2,6		762,13	+ 5,2		761,77	+ 5,6		760,88	+ 4,7		+ 6,0	+ 0,4	Couvert.	S. S. O.
2	758,76	+ 6,2		758,16	+ 8,8		757,91	+10,1		757,45	+ 9,7		+11,1	+ 4,0	Couvert.	S. O.
3	755,06	+11,8		754,44	+13,2		753,29	+13,5		753,08	+ 9,8		+13,9	+10,2	Couvert.	O.
4	751,09	+ 9,4		749,65	+11,2		748,25	+11,0		746,26	+ 9,9		+13,2	+ 8,4	Couvert.	S. O. fort.
5	739,18	+11,2		739,40	+12,3		741,03	+10,5		744,89	+ 6,8		+12,4	+	Très-nuageux.	O. fort.
6	746,93	+ 5,5		747,36	+ 9,2		746,83	+ 8,9		747,48	+ 5,6		+ 9,7	+ 3,2	Nuageux.	O. S. O.
7	750,01	+ 4,1		751,42	+ 6,2		752,21	+ 7,6		755,07	+ 3,1		+ 7,7	+ 2,0	Nuageux.	O.
8	758,43	+ 2,5		759,16	+ 7,3		759,95	+ 8,3		762,20	+ 4,0		+ 8,5	— 0,1	Beau ciel.	O.
9	763,12	+ 4,2		762,26	+ 8,2		760,58	+ 9,2		758,53	+ 6,3		+ 9,3	+ 3,3	Nuageux.	S.
10	753,97	+ 7,8		754,32	+ 9,0		753,68	+ 9,8		752,88	+ 9,8		+ 9,8	+ 3,3	Couvert.	S. S. O.
11	745,52	+ 9,0		744,93	+ 9,9		745,14	+10,1		747,46	+ 6,1		+10,2	+ 8,5	Couvert.	S.
12	753,67	+ 5,6		754,37	+ 9,2		754,97	+10,4		757,12	+ 4,6		+10,7	+ 5,0	Beau ciel.	O.
13	757,90	+ 3,0		757,21	+ 7,6		756,34	+ 8,1		754,95	+ 8,0		+10,8	+ 0,9	Couvert.	S. fort.
14	749,90	+ 9,0		750,07	+10,2		750,32	+10,0		752,83	+ 5,5		+10,2	+ 7,0	Couvert.	O. N. O.
15	758,38	+ 4,3		759,01	+ 7,4		759,74	+ 8,4		761,31	+ 2,9		+ 8,4	+ 2,7	Beau ciel.	O. N. O.
16	759,41	+ 5,8		757,90	+ 9,1		756,48	+ 8,6		753,58	+ 6,4		+ 9,6	+ 1,9	Couvert.	S. O.
17	747,29	+ 3,2		746,05	+ 4,3		745,67	+ 5,1		744,67	+ 5,3		+ 6,9	+ 2,5	Couvert	S.
18	737,13	+ 8,2		737,94	+ 7,3		739,46	+ 5,6		740,88	+ 3,1		+ 8,6	+ 5,0	Quelques éclaircies.	O.
19	741,83	+ 3,0		741,93	+ 4,0		741,68	+ 5,0		740,90	+ 2,6		+ 5,3	+ 1,4	Pluie.	O.
20	747,35	+ 3,6		749,79	+ 4,1		751,58	+ 4,8		755,04	+ 1,7		+ 5,0	+ 2,0	Eclaircies.	N.
21	758,53	+ 5,4		758,94	+ 6,0		758,87	+ 6,4		759,33	+ 5,4		+ 6,8	+ 1,4	Nuageux.	N.
22	758,30	+ 5,3		757,75	+ 6,4		756,79	+ 6,4		753,01	+ 6,5		+ 6,7	+ 3,8	Couvert.	S. O.
23	744,73	+10,2		746,27	+ 9,7		747,02	+ 9,1		749,36	+ 6,6		+10,2	+ 6,1	Nuageux.	O. fort.
24	747,53	+ 4,6		747,20	+ 5,6		747,31	+ 5,4		747,11	+ 4,1		+ 6,9	+ 4,8	Pluie.	O.
25	751,93	+ 3,4		752,33	+ 5,5		752,12	+ 6,6		750,22	+ 4,4		+ 7,0	+ 2,0	Légers nuages.	O.
26	745,05	+11,8		744,81	+12,2		744,20	+12,3		744,42	+12,2		+12,2	+ 3,3	Pluie.	S. O.
27	750,48	+12,0		751,23	+12,4		750,88	+12,7		750,79	+13,8		+14,3	+11,1	Couvert.	S. O.
28	749,59	+12,2		748,94	+13,7		749,28	+14,9		748,77	+13,3		+14,9	+11,7	Couvert.	S. S. O. fort.
29	743,98	—14,9		743,87	+17,3		747,68	+15,6		750,95	+11,4		+17,4	+12,1	Eclaircies.	S. S. O. viol.
30	748,90	+14,4		748,61	+15,0		748,38	+14,7		751,40	+12,1		+15,0	+10,7	Couvert.	S. O. fort.
1	753,88	+ 6,5		753,83	+ 9,1		753,35	+ 9,4		753,87	+ 7,0		+10,2	+ 4,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	749,84	+ 5,5		749,92	+ 7,2		750,14	+ 7,6		750,80	+ 4,6		+ 8,6	+ 3,5	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 10,550
3	749,90	+ 9,5		750,00	+10,4		750,22	+10,4		750,54	+ 9,0		+12,1	+ 6,7	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 9,127
	751,21	+ 7,1		751,25	+ 8,9		751,24	+ 9,1		751,74	+ 6,9		+10 5	+ 4,9	Moyenne du mois + 7,6.	

Examen comparatif des Circonstances météorologiques sous lesquelles végètent certaines Plantes alimentaires, à l'équateur et sous la zone tempérée;

PAR M. BOUSSINGAULT.

En discutant des observations qui doivent servir à éclairer la climatologie de la zone équinoxiale, j'ai été conduit à examiner sous quelles conditions de température se développent plusieurs plantes alimentaires dont la culture est commune à l'Europe et à l'Amérique.

La connaissance de la température moyenne d'un lieu situé sous les deux tropiques peut déjà donner une idée assez exacte de son agriculture; en effet la température de chaque jour diffère peu de celle de l'année entière, durant laquelle la vie végétale s'exerce sans interruption aucune.

Il en est tout autrement dans les climats tempérés; la chaleur moyenne annuelle n'est plus alors une donnée suffisante pour apprécier l'importance agricole d'une contrée. Pour savoir ce que la terre peut fournir, il faut connaître la chaleur particulière aux différentes saisons; en un mot, c'est la température moyenne du cycle dans lequel s'opère la végétation qu'il importe d'évaluer, pour savoir quelles sont les plantes utiles que l'on peut exiger du sol.

Dans l'examen que j'ai entrepris, j'ai recherché

d'abord et aussi exactement qu'il a été possible, le temps écoulé entre la naissance d'une plante et sa maturité. J'ai déterminé ensuite la température de l'espace qui sépare ces deux époques extrêmes de la vie végétale. En comparant ces données pour une même plante cultivée à la fois en Europe et en Amérique, on arrive à ce résultat curieux : que le nombre des jours qui sépare le commencement de la végétation de la maturité est d'autant plus considérable que la température moyenne sous l'influence de laquelle la plante végète est moindre. La durée de la végétation sera la même, quelque différent que soit le climat, si cette température est identique de part et d'autre ; elle sera ou plus courte ou plus longue selon que la chaleur moyenne du cycle dans lequel la végétation s'accomplit sera elle-même plus ou moins forte. En d'autres termes, la durée de la végétation paraît être en raison inverse des températures moyennes. De sorte que si l'on multiplie le nombre des jours pendant lesquels une même plante végète dans des climats distincts par la température moyenne du cycle de végétation, on obtient des nombres à peu près égaux. Ce résultat n'est pas seulement remarquable en ce qu'il semble indiquer que sous tous les climats, la même plante annuelle reçoit dans le cours de son existence une quantité égale de chaleur, il peut aussi trouver une application directe, en faisant prévoir la possibilité d'acclimater un végétal dans une contrée dont on connaît la température moyenne des mois.

Les données qui m'étaient nécessaires pour me livrer aux recherches que j'avais en vue paraissent au premier abord faciles à rencontrer, puisqu'il s'agit uniquement

de savoir quelles sont les époques auxquelles on sème et on récolte les végétaux les plus usuels, et de plus, quelle est la température moyenne des jours pendant lesquels la végétation se réalise.

Il n'en est cependant pas ainsi ; ces époques qui sont généralement données d'une manière vague, varient d'ailleurs d'une année à l'autre dans une même localité; et lorsque l'on parvient à les fixer d'une manière suffisamment exacte, il reste encore à se procurer des observations thermométriques faites avec soin. J'ai pu, par ma position, suivre la culture des céréales à Bechelbronn pendant l'année 1836; et le voisinage de Strasbourg m'a permis d'employer les observations météorologiques que M. le professeur Herrenschneider fait dans cette ville. Je dois à cet habile observateur tous les renseignemens climatologiques dont j'ai fait usage. C'est donner une garantie de leur exactitude. Je commencerai par comparer la culture des céréales sur les plateaux élevés des Andes avec celle de la ferme que j'habite en Alsace.

La température moyenne de Strasbourg a été fixée par M. Herrenschneider à 9°,8 ; c'est le résultat de 20 années d'observations.

La température moyenne des saisons déduite de 15 années d'observations est d'après le même savant :

Hiver........	+	1°,4 C.
Printemps....		9 ,9
Été...........		17 ,8
Automne.....		9 ,8

Sur le plateau de Santa-Fé de Bogota la température

moyenne est de 14,7; c'est à très peu de chose près la température moyenne des mois et même celle des jours. A Strasbourg, la moyenne du mois le plus chaud est de 18°,6; elle s'élève dans quelques années à 22°,8.

Culture du froment à Bechelbronn. (Alsace.)

Le blé d'hiver a été semé le 1er novembre 1835; après quelques jours il est sorti de terre et les froids sont survenus. La végétation a repris vers le 1er mars. La récolte a été faite le 16 juillet 1836. On peut donc, sans crainte d'erreur sensible, admettre que la végétation a commencé le 1er mars, pour continuer sans interruption jusqu'au 15 juillet inclusivement:

	Température moyenne.	Jours.
Mars 1836	+ 10°,4	31
Avril........	10 ,6	
Mai..........	14 ,3	31
Juin	20 ,6	30
Juillet........	22 ,4	15
		137

On trouve que pendant ces 137 jours que le froment a mis pour parvenir à sa maturité, la température moyenne a été 14°,8.

La nécessité de semer le froment un peu avant l'hiver est reconnue par tous les agriculteurs; semé en mars il donne une récolte médiocre, qui manque même quelquefois. M. Gaspard, dans une suite d'expériences très intéressantes, a établi que, dans nos climats, l'époque la plus tardive à laquelle on puisse semer le blé d'hiver est

le 15 février. Ce fait paraît d'autant plus difficile à expliquer que je vais faire voir que sous les tropiques le froment se sème à une température égale à celle du mois de mai d'Europe, et cependant le blé germe et donne des récoltes abondantes; l'espèce est cependant la même, c'est celle que l'on considère aux Etats-unis d'Amérique comme froment d'hiver.

Je ne connais pas positivement l'époque de la récolte du froment dans les environs de Paris; mais en supposant que la moisson se fasse ordinairement entre le 1er et le 15 août, on ne peut pas commettre une grande erreur. Admettant toujours que la végétation commence au 1er mars, on trouve que le froment près de Paris doit mettre environ 160 jours pour atteindre sa maturité. Les tables météorologiques de l'Observatoire indiquent pendant ces 160 jours, une température moyenne de 13°,4 C.

Culture du froment sous les tropiques.

Le froment récolté à l'Hacienda de Zimijaca le 25 juillet 1824 avait été semé dans les derniers jours de février. En supposant qu'il ait commencé à végéter en mars on a :

Température moyenne (1824).		Jours.
Mars..........	14°,5	31
Avril..........	14 ,7	30
Mai..........	14 ,9	31
Juin..........	14 ,7	30
Juillet..........	14 ,5	25
		147 jours ayant

une moyenne de 14°,7.

J'ai donné pour la culture du froment d'
shelbronn le résultat de 1836. Il était intéres
cher un résultat moyen, d'autant plus q
1836 est considérée comme une *année hâtive*

Les agriculteurs de ce pays pensent qu'en
peut fixer l'époque de la récolte des froments
10 août.

D'après M. Herrenschneider la températu
des mois déduite de 15 ans d'observations fai
bourg est

Janvier..........	—	0°,2
Février..........	+	3 ,0
Mars............		5 ,5
Avril............		9 ,3
Mai.............		15 ,1
Juin		16 ,8
Juillet...........		18 ,6
Août............		18 ,1
Septembre.......		14 ,5
Octobre.........		9 ,7
Novembre........		4 ,94
Décembre........		1 ,9

Ainsi du 1er mars au 9 août il y a 162
une température moyenne de 13°,3. La dur
ture d'une année moyenne est plus longue q
celle de 1836; mais elle a lieu sous une
moindre.

Culture du froment aux Etats-Unis d'A

Les renseignemens agricoles et les données

s que je possède sur l'Amérique du Nord sont pui-
dans l'excellent ouvrage de M. Warden (1).

ingston, état de New-York, latitude N. 41°,50.

lon les observations thermométriques faites à
gston par M. Warden, on peut établir d'une ma-
approchée la température moyenne des mois ainsi
suit :

	Températ. moyenne.
Janvier...........	— 2°,5
Février...........	2 ,0
Mars............	+ 1 ,9
Avril	11 ,4
Mai..............	13 ,3
Juin	20 ,0
Juillet...........	23 ,3
Août............	23 ,7
Septembre	19 ,4
Octobre	15 ,2
Novembre........	4 ,7
Décembre........	— 3 ,7

a moyenne annuelle est 12°,1 ; la moyenne déduite
a température des puits est 12°,2.

ans l'état de New-York le froment se sème en au-
ne ; la végétation suspendue pendant l'hiver reprend
ommencement d'avril. La moisson se fait ordinaire-
t au commencement d'août.

Warden, *Description des États-Unis de l'Amérique Septen-*
ale.

Avril, température moyenne..	11°,4	30 jo
Mai.........................	13 ,3	31
Juin........................	20 ,0	30
Juillet.....................	23 ,3	31
		122 j

ayant une température moyenne de 17°,2.

Culture du blé d'été.

En voyant cultiver le froment d'hiver à Santa-Fé m'étais imaginé que ce froment réussirait égalen bien en Europe s'il était semé en mars. Les agricult sont d'un avis contraire; selon eux le blé de mars fc une espèce particulière, et ils savent par le résultat avantageux des semailles trop tardives, telles que c que l'on est obligé d'entreprendre dans les années o semences d'automne ont été perdues, que le blé d'h ne réussit pas lorsqu'il est mis en terre au printe J'ai déjà cité les observations de M. Gaspard qui co ment pleinement cette opinion.

Le blé trémois a été semé à Bechelbronn le 15 1836, on l'a récolté le 25 juillet.

	Température moyenne.	Jours.
Mars.....	+ 10°,4	16
Avril.....	10 ,6	30
Mai......	14 ,3	31
Juin.....	20 ,6	30
Juillet....	22 ,4	24
		131 jours ay

une température moyenne de 15°,8.

Année commune, ce blé est semé ici à la fin de mars, 'est ordinairement l'époque où le terrain est suffisamment sec pour l'ensemencement; la moisson se fait alors vers le 15 août. Le blé trémois, dans les années ordinaires, reste en terre depuis le 1er avril jusqu'au 14 août inclusivement, ou 136 jours. En recherchant à l'aide des températures mensuelles données par M. Herrenschneider, quelle est la chaleur moyenne qui correspond à cet intervalle de temps, on trouve 15°,3.

Dans les environs de Kingston, le blé trémois se sème au commencement de mai, on le récolte vers le 15 août :

	Température moyenne.	Jours.
Mai........	13°,3	31
Juin.......	20 ,0	30
Juillet......	23 ,3	31
Août.......	23 ,7	14
		106 jours ayant

une température moyenne de 19°,5.

Culture du froment dans l'état de l'Ohio.

Une série d'observations météorologiques faites à Cincinnati, latitude 39° N., de 1806 à 1813, a donné pour les températures moyennes des mois :

Janvier..........	— 1°,2
Février..........	+ 1 ,3
Mars............	6 ,7
Avril............	14 ,2
Mai.............	16 ,3
Juin............	21 ,8

Juillet........	+ 23 ,6
Août.........	22 ,9
Septembre......	20 ,2
Octobre........	12 ,8
Novembre.......	5 ,4
Décembre.......	1 ,4

Moyenne annuelle 12°,2.

La végétation commence en mars; la moisson dans la deuxième semaine de juillet, soit le 10. l ture dure par conséquent 132 jours, possédant un pérature moyenne de 15°,4.

En groupant les faits que je viens d'exposer re ment à la culture du froment, on voit, ainsi que dit en commençant, que la durée de la végétat en raison inverse de la température moyenne. E si on multiplie la durée de chaque culture par le pératures respectives on obtient des nombres t différens.

	Jours.		Temp. moy.
Froment d'hiver à Bechelbronn..	137	×	14°,8 =
— à Paris........	160	×	13 ,3 =
From. de mars à Bechelbronn..	131	×	15 ,8 =
Froment à Santa-Fé de Bogota..	147	×	14 ,7 =
Froment d'hiver à Cincinnati...	132	×	15 ,4 =
— à Kingston	122	×	17 ,2 =
Froment d'été à Kingston	106	×	19 ,5 =

Culture de l'orge.

L'orge mérite que nous examinions avec attent conditions météorologiques sous lesquelles il C'est de toutes les céréales celle qui atteint dans l

es la plus grande élévation. Il réussit sous les cli-
les moins tempérés des tropiques.

froment a déjà disparu que l'on rencontre encore
amps d'orge de la plus grande beauté dans des ré-
dont la température moyenne ne s'élève pas au
de 11°; c'est dire que l'orge germe, végète et
sous l'influence de cette température; je ne l'ai
cultiver dans les localités qui ont une température
nne et constante inférieure à 10°.

Culture de l'orge d'hiver en Alsace.

rge à été semé le 1er novembre 1835, sa récolte a eu
1er juillet. Sa végétation a commencé dans le mois de
nbre, mais elle s'est bientôt arrêtée, et l'on peut ad-
e qu'elle est restée suspendue jusqu'au mois de mars
, époque à laquelle elle a marché sans discontinuer :

Température moyenne.		Jours.
Mars..........	10,4	31
Avril	10,6	30
Mars..........	14,3	31
Juin..........	20,6	30
		122 jours ayant

température moyenne de 13°,8.

ns les années moyennes on récolte l'orge d'hiver à
près vers le 15 juillet. En fixant toujours au
ars le point de départ de la végétation continue, on
voir que l'orge végète pendant 136 jours, sous une
pérature moyenne de 12°,3.

Culture de l'orge d'été à Bechelbronn.

n a semé dans les derniers jours d'avril 1836 et on

a récolté le 1er août. Du 1er mai au 1er août il s'est écoulé 92 jours. En employant les données météorologiques dont j'ai déjà fait usage, on arrive à une température moyenne de 19°,0.

Culture de l'orge dans les Cordillières.

Cumbal près Tuquerès dans la province de los Pastos, possède une température moyenne de 10°,7. Sur le plateau de los Pastos il n'y a pas d'époque fixée pour semer l'orge. C'est généralement après la saison des pluies, vers le 1er juin, que les grands propriétaires ensemencent leurs champs; la récolte se fait alors à la mi-novembre; ainsi l'orge exige dans cette contrée 168 jours pour parvenir à sa maturité.

Sur le plateau de Santa-Fé de Bogota où la température moyenne est de 14°,7, il faut beaucoup moins de temps à l'orge pour mûrir. On le sème en même temps que le froment, en mars; on compte généralement quatre mois entre l'époque des semailles et celle de la récolte; soit 122 jours.

Culture de l'orge dans l'Amérique septentrionale.

A Kingston l'orge d'été est semé au commencement de mai, on le récolte au commencement d'août:

	Température moyenne.	Jours.
Mai.........	13,3	31
Juin.........	20,0	30
Juillet	23,3	31
		92 jours doués

d'une température moyenne de 18°,9.

En réunissant les faits relatifs à la culture de l'orge on a :

		Jours.		Temp. moy.		
Orge d'hiver	à Bechelbronn.....	122	×	13,8	=	1684
—	*id.*	136	×	12,3	=	1678
—	à Cumbal.........	168	×	10,7	=	1798
—	à Santa-Fé de Bogota	122	×	14,7	=	1793
Orge d'été	à Bechelbronn.....	92	×	19,0	=	1748
—	à Kingston........	92	×	18,9	=	1739

Culture du maïs.

A Bechelbronn en 1836, semé le 1er juin, récolté le 1e octobre. La récolte a été très abondante :

	Tempér. moy.	Jours.
Juin........	20,6	30
Juillet	22,4	31
Août........	21,5	31
Septembre...	15,0	30
		122

122 jours ayant une température moyenne de 20°,0.

Culture du maïs dans le département de la Seine.

On m'a assuré que dans les environs de Paris on sème le maïs à la mi-mai, pour le récolter au temps des vendanges, c'est-à-dire, à la fin d'octobre.

D'après les résultats de l'Observatoire, on a pour Paris :

	Température moyenne.	Jours.
Mai.........	14,9	16
Juin.........	17,1	30
Juillet	18,6	31
Août	17,0	31
Septembre....	13,7	30
Octobre......	10,0	31
		169

169 jours ayant une température moyenne de 15°,2.

Culture du maïs en Amérique.

Régions chaudes. — Sur les bords de la Magdalena on sème le maïs au commencement de juillet, après les défrichemens qui se font en brûlant les forêts. La récolte a lieu dans les premiers jours d'octobre. On compte trois mois, terme moyen, pour la culture. Il n'est pas sans exemple de voir trois récoltes de maïs dans le cours d'une année. La température moyenne et constante de la vallée de Magdalena est 27°.

Dans les vallées plus élevées que celle de la Magdalena, mais qui cependant appartiennent encore à la *tierra caliente*, le maïs exige plus de temps pour parvenir à sa maturité. Là où la température moyenne oscille entre 20° et 21°, il se passe ordinairement 4 mois entre les semailles et la récolte. Au nord de l'équateur (lat. 4° à 7°), on sème en septembre et on récolte en janvier. La culture dure par conséquent 122 jours environ. C'est ce que j'ai observé à

	Tempér. moy.
Arma, dans la province d'Antioquia..	20,0
Marmato	20,5
Vega de Zupia..........................	21,5
Température moyenne de ces localités.	20,6

Sur les plateaux tempérés comme celui de Santa-Fé de Bogota et que l'on peut considérer comme la limite supérieure de la végétation du maïs, il faut 6 mois complets pour la culture de cette plante. L'époque à laquelle on y sème le maïs est très variable, assez souvent on le cultive simultanément avec les pommes de terre ou l'arracacha; je l'ai vu semer dans presque tous les mois qui ne

sont point pluvieux. Le cultivateur s'arrange pour que le moment de la floraison ne tombe pas à l'époque de l'année où les nuits sont d'une grande pureté; autrement le froid occasionné par l'effet du rayonnement nocturne fait le plus grand tort aux récoltes, s'il ne les détruit pas entièrement. On peut, en définitive, admettre 180 jours pour la durée de la culture du maïs, sur les plateaux tempérés qui jouissent d'une température moyenne de 14° à 15°.

Culture du maïs dans l'Amérique septentrionale.

Dans les environs de Kingston on sème le maïs à la fin de mai pour le récolter à la fin de septembre ou dans les premiers jours d'octobre :

	Température moyenne.	Jours.
Juin	20,0	30
Juillet	23,3	31
Août	23,7	31
Septembre	19,4	30
		122

122 jours possédant une température moyenne de 21°,5.

Dans la Louisiane on sème le maïs depuis le commencement de mai jusqu'à la fin de juin; les récoltes se font depuis juillet jusqu'au mois de novembre.

Les observations de M. Dunbar faites en 1802 près du Mississipi, lat. 31° 28′ N., donnent la température moyenne des mois ainsi qu'il suit :

Janvier	11,7
Février	10,6
Mars	14,7
Avril	21,1
Mai	21,1
Juin	25,3
Juillet	25,3
Août	24,7
Septembre	21,9
Octobre	16,1
Novembre	12,2
Décembre	8,9

Le maïs lorsqu'il a été semé en mars se récolt de juin ou au commencement de juillet :

	Température moyenne.	Jours.
Mars	14,7	31
Avril	21,1	30
Mai	21,1	31
Juin	25,3	30
		122 jo

une température moyenne de 20°,4.

En réunissant les faits sur la culture du m avons :

	Jours.		Temp. moy.	
à Bechelbronn	122	×	20,0	=
à Paris	169	×	15,2	=
Vallée de la Magdalena	92	×	27,0	=
Marmato	122	×	20,6	=
Plateaux tempérés	180	×	14,5	=
Kingston	122	×	21,5	=
Mississipi	122	×	20,4	=

Culture de la pomme de terre.

:helbronn, en 1836, les pommes de terre ont tées le 1er mai, on les a récoltées le 15 octobre.

Température moyenne.		Jours.
Mai.........	14,3	31
Juin........	20,6	30
Juillet......	22,4	31
Août.......	21,5	31
Septembre...	15,0	30
Octobre.....	9,7	14
		167

167 jours ayant pérature moyenne de 18°,2.

les années ordinaires la récolte a lieu vers le mbre. En calculant la température moyenne avec ltats que M. Herrenschneider a déduits de 15 an- bservations, on trouve 15°,5 pour la température jours qui s'écoulent du 1er mai au 1er novembre. ılture des pommes de terre dans les Cordillières ıce dans les localités dont la température moyenne s au dessus de 18°; les récoltes les plus produc- font là où elle est de 13° à 14°. On cultive en- tubercule sous une chaleur moyenne et constante La limite supérieure des pommes de terre sur- a peu celle de l'orge. Sur les plateaux des Andes pas d'époques bien déterminées pour les planter; cupent souvent un champ destiné à recevoir plus l'orge ou du blé.

les environs de Santa-Fé j'ai vu planter les pom- terre à la mi-décembre immédiatement après les

pluies, on les récolte alors à la fin de juin ; i
moins 200 jours avec une température moyenne
pour les voir arriver à leur maturité. Je re
qu'il est très difficile de conserver ces tubercule
climat où le thermomètre se tient toujours à 1
Cette conservation est au reste tout-à-fait inut
qu'il est possible de récolter tous les mois des
de terre nouvelles. Le point le plus élevé et p
quent le moins chaud, où j'ai vu cultiver les p
terre, se trouve dans la proximité de l'Antisor
ferme de Pinantura, qui possède une te
moyenne de 11°; c'est, je crois, la limite de
avantageuse. J'ai mangé, lors de mon ascension
d'Antisona (c'était dans les premiers jours
d'août 1831), des pommes de terre qui avaien
tées au commencement de novembre. Il s'e
sous l'influence d'une température constante
culture avait exigé 273 jours.

La pomme de terre demande pour mûrir
d'autant plus long que sa culture a lieu sous un
ture moins élevée.

	Jours.		Temp. moy.	
A Bechelbronn en 1836..	167	×	18,2	=
id., résultat moyen.	184	×	15,5	=
A Santa-Fé de Bogota...	200	×	14,7	=
A Pinantura..........	273	×	11,0	=

Je terminerai en appelant l'attention des p
tes sur un fait qui semble leur avoir échappé.
est des plantes, et toutes celles des tropiques
ce cas, qui naissent, vivent et se reproduisen
température uniforme. En Europe et dans l

septentrionale une plante annuelle est soumise pendant le cours de son existence à des influences climatériques extrêmement variées. Le froment, par exemple, germe à 6° ou 8°, sa végétation à peu près suspendue pendant l'hiver, se ranime en mars ou en mai, sous un degré de chaleur égal à celui sous lequel la germination a eu lieu. En avril et mai la température s'élève graduellement de 10° à 18°.

L'épi se développe et parvient à sa maturité sous l'influence d'une chaleur qui atteint quelquefois 24° à 25°.

Entre les tropiques tout se passe différemment. La germination du froment, comme sa maturité, se réalise sous un degré de chaleur qui reste le même pendant toute la durée de la culture. A Santa-Fé le thermomètre indique 14°,7 à l'époque des semailles comme à l'époque de la moisson.

On se tromperait grandement si l'on croyait que les céréales qui supportent en Europe une chaleur de 20 à 24° doivent également réussir sous les climats tropicaux qui possèdent de semblables températures moyennes. Les céréales germent à la vérité sous les plus fortes chaleurs équinoxiales; MM. Colin et Edwards ont déjà leurs prouvé, par une suite d'expériences intéressantes, que le froment peut germer à une température encore plus élevée, mais alors la plante talle considérablement, et l'épi ne se forme pas.

Je crois pouvoir fixer les limites de température au delà desquelles le froment cesse d'être cultivé avantageusement dans les Cordillères à 13° et 18°, à 24° sa culture est impossible. J'ai connu une personne à Cartago (temp.

moyenne 24°,4), qui a fait de vains efforts pour faire épier quelques touffes de froment.

Le maïs est de toutes les plantes équinoxiales celle qui possède la zone de végétation la plus large. Il donne d'abondantes récoltes à des températures constantes qui varient de 27°,5 à 14°. On conçoit donc comment cette plante peut réussir dans les étés des climats européens. En Alsace il germe à 15°, et il subit dans le cours de sa culture une chaleur de 20° à 23°.

En Europe la pomme de terre est mise en terre à une température de 10 à 15°; elle supporte en juin et juillet une chaleur qui s'élève dans quelques circonstances à 24°. En Alsace la température moyenne de sa culture est de 16 à 19°. C'est donc une chose fort remarquable de voir entre les tropiques ce tubercule ne réussir que très imparfaitement dans les localités qui ont une température constante de 18°. Cultivée à ce degré de chaleur la pomme de terre est peu farineuse, et possède une saveur sucrée très prononcée. Les meilleures qualités se récoltent sur les plateaux dont la température ne dépasse pas 15°.

La plupart des légumes de l'Europe végètent comme les céréales sous la chaleur modérée et constante des hautes régions des tropiques; mais il est des plantes qui ne s'accommodent nullement de cette uniformité de température. Les arbres fruitiers d'Europe, quoi qu'en disent les habitans des Cordillières, ne se sont pas naturalisés dans leurs montagnes, bien qu'ils aient été plantés là où viennent admirablement bien les céréales. Le pommier, le pêcher, l'abricotier fleurissent et végètent vigoureusement sur les plateaux de Bogota et de Quito, mais leurs fruits ne parviennent jamais sur l'arbre à une com-

plète maturité; si on les place dans une atmosphère plus chaude on n'obtient pas de résultats plus favorables; ainsi ces arbres qui fleurissent d'ailleurs à une température assez basse (5 à 11°), exigent pour la maturité de leurs fruits, un degré de chaleur bien supérieur à celui qui est suffisant pour entretenir leur végétation.

J'ai résumé dans un tableau les faits que j'ai exposés dans ce travail; ces faits ont pour objet d'établir qu'il existe, entre la durée de la culture d'une même plante, sous des climats différens, et la température sous l'influence de laquelle la végétation s'accomplit, une relation constante. Pour les végétaux cultivés sur les divers étages des Cordillières, cette relation paraît incontestable; dans un mémoire particulier je me propose de la démontrer pour les cultures de la canne à sucre, de l'indigo et du bananier. Les observations que j'ai recueillies en Alsace et aux États-Unis d'Amérique tendent à faire croire que cette relation se vérifie également sous la zone tempérée. Mais je suis le premier à reconnaître que ces observations ne sont peut-être pas assez nombreuses pour l'admettre définitivement, et mon principal but en les publiant, a été d'appeler la discussion sur ce sujet intéressant de météorologie agricole.

PLANTES.	LOCALITÉS.	Température moyenne annuelle de la localité.	Époque à laquelle la végétation a commencé.	Époque de la récolte.	Jours écoulés pendant la culture.	Température moyenne pendant la culture.	Produit du temps par la température moyenne.	REMARQUES.
Froment d'hiver	Bechelbronn (Alsace)	9,8	1 mars	16 juillet	137	14,8	2158	Résultat de 1836.
Froment d'hiver	Bechelbronn	9,8	1 mars	10 août	162	13,3	2155	Résultat moyen.
Froment d'hiver	Paris	10,6	1 mars	1 au 15 août	160	13,4	2144	
Froment d'hiver	Kingston (Am. du N.)	12,1	1 avril	1 août	122	17,2	2098	
Froment d'hiver	Cincinnati (Am. du N.)	12,2	1 mars	10 août	132	15,4	2033	
Froment	Santa-Fé de Bogotà (Amérique du Sud)	14,7	1 mars	23 juillet	147	14,7	2161	Résultat de 1824.
Froment d'été	Bechelbronn	9,8	13 mars	23 juillet	131	15,8	2073	Résultat de 1836.
Froment d'été	Bechelbronn	9,8	1 avril	15 août	136	15,3	2081	Résultat moyen.
Froment d'été	Kingston	12,1	1 mai	15 août	106	19,5	2067	
Orge d'hiver	Bechelbronn	9,8	1 mars	1 juillet	122	13,8	1784	Résultat de 1836.
Orge d'hiver	Bechelbronn	9,8	1 mars	15 juillet	136	12,3	1778	Résultat moyen.
Orge	Cumbal près Quito	10,7	1 juin	mi-novembre	168	10,7	1798	Haut. au dess. de la mer, 3200 m.
Orge	Santa-Fé de Bogotà	14,7	1 mars	1 juillet	122	14,7	1793	Haut. au dess. de la mer, 2600 m.
Orge d'été	Bechelbronn	9,8	1 mai	1 août	92	19,0	1748	Résultat de 1836.
Orge d'été	Kingston	12,1	1 mai	1 août	92	18,9	1739	
Maïs	Bechelbronn	9,8	1 juin	1 octobre	122	20,0	2440	Résultat de 1836.
Maïs	Paris	10,6	mi-mai	1 novembre?	169	15,2	2569	
Maïs	Marmato (Amér. mér.)	21,0	septembre	janvier	122	20,6	2518	
Maïs	Santa-Fé de Bogotà	14,7	»	»	160	14,7	2610	Durée de la culture, 6 mois.
Maïs	Vallée de la Magdalena (Amérique)	27,0	1 juillet	1 octobre	92	27,0	2484	
Maïs	Kingston	12,1	1 juin	1 novembre	122	21,5	2620	
Maïs	Mississipi (Louisiane)	17,8	1 mars	1 juillet	122	20,4	2489	
Pommes de terre	Bechelbronn	9,8	1 mai	15 octobre	167	18,2	3039	Résultat de 1836.
Pommes de terre	Bechelbronn	9,8	1 mai	1 novembre	184	15,3	2832	Résultat moyen.
Pommes de terre	Santa-Fé de Bogotà	11,7	mi-décembre	1 juillet	200	[illegible]	[illegible]	

Sur l'Origine de la Glace qu'on trouve au fond des Rivières;

PAR M. GAY-LUSSAC.

M. Arago a réuni dans l'Annuaire pour l'an 1833 les principales observations qui ont été faites sur l'existence de masses de glace au fond des rivières. Il en résulte qu'on ne rencontre jamais de glace au fond des eaux tranquilles, si ce n'est par accident, comme, par exemple, lorsqu'un glaçon adhérent à une pierre se détache du bord d'une rivière et s'immerge; mais qu'il est au contraire constant que dans les rivières d'un cours rapide on rencontre fréquemment, adhérentes aux roches, aux cailloux, aux herbes même, des masses spongieuses de glace, formées d'aiguilles irrégulièrement entrelacées, et dans lesquelles s'enfonce facilement la rame du batelier.

De ce fait établi par de nombreuses observations, M. Arago donne l'explication suivante :

« Qui ne sait, dit cet illustre savant, que pour hâter « la formation des cristaux dans une dissolution saline, « il suffit d'y introduire un corps pointu ou à surface « inégale; que c'est autour des aspérités de ce corps que « les cristaux prennent principalement naissance et re« çoivent de prompts accroissemens? Eh bien! tout le « monde peut s'assurer qu'il en est de même des cristaux « de glace; que si le vase où doit s'opérer la congélation

« présente une fente, une saillie, une solution de co
« tinuité quelconque, la fente, la saillie, la solution
« continuité deviendront comme autant de centres
« tour desquels les filamens d'eau solidifiée se group
« de préférence.

« Mais ce que nous venons de dire, n'est-ce pas p
« cisément l'histoire de la congélation des rivières?
« n'en doutera guère, je pense, si l'on se rappelle
« la congélation ne s'opère jamais sur le lit même,
« là où il se trouve des roches, des cailloux, des p
« de bois, des herbes, etc.

« Une autre circonstance qui semble pouvoir a
« jouer un certain rôle dans le phénomène, c'es
« mouvement de l'eau. A la surface, ce mouvemen
« très rapide, très brusque; il doit donc mettre en
« chement au groupement symétrique des aiguille
« cet arrangement polaire sans lequel les cristaux
« quelque nature qu'ils soient, n'acquièrent ni ré
« rité de forme, ni solidité; il doit briser souven
« noyaux cristallins, même à l'état rudimentaire.

« Le mouvement, ce grand obstacle à la crist
« sation, s'il existe au fond de l'eau comme à la
« face, y est du moins très atténué. On peut
« supposer que son action y contrariera seulem
« formation d'une glace régulière ou compacte,
« qu'il n'empêchera pas qu'à la longue une mult
« de petits filamens ne se lient les uns aux autres con
« ment, et de manière à engendrer cette espèce de
« spongieuse à travers laquelle M. Hugi enfonçait
« sément les rames de son bateau.

« Parvenu à ce terme, le lecteur demandera p

« être pourquoi je ne présente pas ce qui précède comme « l'explication complète de la formation du *grund-eis* « des Allemands, des *glaces de fond* de nos mariniers. « Voici ma réponse :

« Nous manquons encore d'observations *qui prouvent* « que nulle part cette espèce de glace ne se montre avant « que la température de la totalité du liquide ne soit « descendue à zéro.

« Il n'est pas certain que les petites parcelles gelées, « flottantes sur le liquide, dont M. Knight fait mention, « et qui peuvent avoir acquis par le contact de l'air, du « moins à leur surface supérieure, une température fort « au dessous de zéro, ne jouent pas dans le phénomène « un rôle important que j'ai totalement négligé : le rôle, « par exemple, d'aller refroidir les cailloux qui cou- « vrent le lit de la rivière, lorsque les courans les en- « traînent jusque-là. Ne serait-il pas même possible que « ces filamens flottans fussent les élémens principaux « de la future glace spongieuse. »

Ainsi M. Arago admet que lorsque toute la masse d'eau est parvenue à la température uniforme de zéro, ce sont les roches, les cailloux, les herbes qui déterminent la congélation de l'eau à leur surface, de la même manière qu'un corps pointu ou rugueux, introduit dans une dissolution saline, hâte la formation et l'accroissement des cristaux autour de ses aspérités. Cependant, M. Arago a soin d'avertir qu'il ne présente pas cette explication comme complète, et il appelle de nouvelles observations. Il n'a fallu rien moins que cet aveu pour me déterminer à hasarder une autre explication de l'origine de la glace au fond des rivières.

Je ne crois pas parfaitement exacte la comparaison entre la formation de la glace au fond des rivières et la cristallisation d'une dissolution saline par l'intervention d'un corps rugueux. Je remarquerai d'abord qu'un corps étranger introduit dans une dissolution saline, qu'une fente une aspérité au vase qui la contient, quel'agitation, n'e déterminent la cristallisation que lorsqu'elle est *sursaturée*. Il est bien vrai qu'alors les cristaux se forment de préférence sur les aspérités du vase et sur les corps étrangers qui sont introduits dans la dissolution; mais il ne l'est pas moins que lorsqu'elle est exactement saturée, ces mêmes aspérités, ces même corps étrangers sont tout-à-fait impuissans pour déterminer la cristallisation. Il y a plus; il arrive très souvent que le corps étranger qui provoque la cristallisation d'une dissolution sursaturée, au moment où il y est brusquement plongé, ne l'aurait pas provoquée s'il eût préexisté dans la dissolution et ne l'eût pas empêchée de parvenir à un état de sursaturation. C'est que la sursaturation qui consiste dans un équilibre instable des molécules salines, dû à leur inertie, s'opérant par degrés insensibles, n'est pas troublée par la présence du corps étranger, par le vase lui-même qui la renferme, et où ne manquent assurément pas des accidens de toute espèce, tandis que l'intromission brusque du corps étranger rompra cet équilibre instable et déterminera la cristallisation.

L'eau maintenue liquide au dessous de zéro peut être comparée à une dissolution saline sursaturée; la comparaison est même si exacte qu'il serait inutile de chercher à l'établir. Mais dans quelles circonstances l'eau

aintient-elle liquide au dessous de zéro? peut-on les eproduire facilement ?

On doit l'avouer, ces circonstances ne sont réalisées que difficilement par le physicien. Il faut que l'eau soit purgée d'air ; qu'elle soit à l'abri de toute agitation dans une boule à ouverture capillaire ou dans un vase sous une couche d'huile ; il faut qu'on n'y laisse tomber ni la plus petite parcelle de glace, ni la poussière la plus légère. L'eau d'une rivière agitée, roulant sur du sable, sur des cailloux, tenant des corps en suspension, charriant d'innombrables petits glaçons, froissant l'air, écumant, présente-t-elle ces conditions d'une congélation suspendue? Assurément non ; aussi l'eau d'une rivière rapide, exposée à un air froid et charriant des glaçons, est-elle constamment à zéro dans toute sa masse, à la surface comme au fond.

Supposons cependant que l'eau puisse être conservée liquide d'une petite fraction de degré au dessous de zéro. La congélation de l'eau ne pourra avoir lieu par l'influence d'un corps étranger, d'un caillou par exemple, que de l'une des deux manières suivantes : ou bien la congélation se fera par couches successives autour du caillou, à mesure que l'eau froide viendra le frapper, et dans ce cas, la glace sera *compacte ;* ou bien la congélation, commencée par l'influence du caillou, se propagera rapidement dans toute la masse de l'eau, et produira une infinité de cristaux rudimentaires de glace, comme on le voit dans la cristallisation subite d'une dissolution saline sursaturée. Ces cristaux rudimentaires, bien loin d'ailleurs de se précipiter et de s'agglomérer sur le corps qui aurait déterminé la cristallisation, se-

raient entraînés ou portés à la surface de l'eau par la d
férence de leur densité à celle du liquide, qui est d'
viron un onzième. Mais si l'on veut admettre qu'ils
précipitent sur le corps qui a déterminé leur formati
leur ténuité, en quelque sorte pulvérulente, donne
encore à leur masse une apparence compacte que n'
point les glaces spongieuses du fond des rivières.

L'adhérence des aiguilles de glace, soit entre ell
soit au lit des rivières, est encore une circonstance
n'a pas assez fixé l'attention; mais la discussion en
rait ici prématurée, et je vais essayer mon explica
de la formation des glaces spongieuses.

L'existence de ces glaces suppose que la tempéra
des fonds sur lesquels elles se forment soit entrete
exactement à zéro, et conséquemment que l'eau
convenablement refroidie à sa surface et que le mo
ment en mêle constamment les couches supérieures
les couches inférieures. Si, en effet, l'eau était dans
repos parfait, pendant que la surface serait gelée,
fond pourrait être maintenu au dessus de zéro, soit
suite du maximum de densité de l'eau qui a lieu ver
4°, soit par communication de la chaleur de la ter
l'eau. Dès lors la glace ne pourrait point se former o
maintenir sur le lit des rivières; et puisque la glac
forme et s'y maintient, il est nécessaire que le mo
ment de l'eau soit assez rapide pour en mêler contin
lement toute la masse et en maintenir la températu
zéro. Aussi est-il bien reconnu par de nombreuses
servations que les glaces spongieuses ne se rencont
point dans les eaux tranquilles, mais bien dans c
qui ont un mouvement rapide.

Dans ses observations sur la glace spongieuse du Rl

. Fargeau, professeur de physique à la faculté de
rasbourg, a fait l'observation très importante que la
ace qu'il a vu se détacher du lit même du Rhin et se
orter à sa surface, s'est trouvée absolument semblable
ux innombrables glaçons que le fleuve charriait alors.
oudrait-on supposer que cette glace a donné origine
ux glaçons? mais cela n'est pas soutenable; car de pa-
eils glaçons se rencontrent sur un grand nombre de ri-
ières, là même où il ne se forme pas de glace spongieu-
se. Je dirai au contraire que les petits glaçons charriés
par les rivières rapides, dans le temps de grands froids,
sont la véritable origine des glaces spongieuses, et je
vais chercher à établir cette opinion comme la plus
probable.

D'abord le fait de petits glaçons ou aiguilles de glace, charriés à la surface des rivières rapides, me paraît trop bien établi pour m'y arrêter, je l'accepte comme incontestable. Si l'on suit d'un œil attentif un glaçon assez gros pour ne pas le perdre de vue, on le voit flottant sur l'eau unie, peu agitée; mais est-il entraîné d'un mouvement rapide sur de l'eau ondulée, rencontre-t-il un tourbillon, il est submergé et ne reparaît que plus tard sur la surface de l'eau, lorsque le courant l'abandonne. L'immersion, on le conçoit, est d'autant plus facile que le glaçon a moins de masse; un très gros résiste au courant qui engloutit le petit. Le glaçon, une fois saisi par le courant, est entraîné dans la profondeur de l'eau, tant que sa force ascensionnelle due à sa moindre densité est plus petite que celle du courant. Ou bien, s'il se rencontre un obstacle dans l'eau, le glaçon peut être appliqué contre cet obstacle par l'impulsion du courant, et rester quelques instans dans cet état d'équi-

libre instable avant de reprendre le fil de l'eau ou remonter à sa surface (1).

Mais s'il est facile de concevoir l'immersion des glaçons par l'impulsion d'un courant descendant, comment expliquer leur adhérence soit entre eux, soit aux pierres du fond des rivières? Si je ne m'abuse, cela est très aisé.

Rappelons-nous que les glaçons flottans et les glaces spongieuses ne se montrent que par des froids rigoureux de 8 à 10 degrés au moins. Pendant les observations de M. Fargeau sur les glaces spongieuses du Rhin, le thermomètre était même à — 14°. Or, dans une pareille circonstance on ne peut se refuser à admettre que la surface supérieure des petits glaçons, continuellement frappée par un air aussi froid, et la partie adjacente de leur masse, doivent être au dessous de zéro. Que les glaçons soient maintenant immergés et poussés contre un obstacle. De mille glaçons immergés, un seul peut-être sera retenu contre l'obstacle; les autres continueront à voguer, alternativement élevés à la surface de l'eau et submergés. Quant au glaçon qui aura été arrêté dans sa course, il faut le voir appliqué par sa surface froide contre l'obstacle qui l'aura retenu; pendant ce temps, qui peut être très court, la lame d'eau intermédiaire, d'une minceur extrême aux points d'adhérence, se congèle par l'excès du froid du glaçon et le lie puissamment à l'obstacle. C'est ainsi que les cailloux, les rochers, les herbes, se

(1) Si l'on pouvait admettre dans quelques circonstances un très léger refroidissement de la surface de l'eau au dessous de zéro, on concevrait l'immersion de la lame refroidie, comme celle du glaçon, et par là pourraient être expliqués quelques cas de congelation autres que ceux des glaces spongieuses; par exemple celui d'une glace compacte autour d'un caillou.

ivriront de petites aiguilles de glace; qu'à celles-ci en hèreront de nouvelles, toujours confusément, mais p volumineuses pour s'être formées sur place et pour ranger symétriquement, d'après les lois de la cristalation. Telle enfin sera l'origine de ces masses de glace ongieuse, qui croîtront jusqu'à ce que leur puissance censionnelle les fasse se séparer entre elles ou se décher du lit même de la rivière et les porte à la surface e l'eau.

L'explication que je viens de donner de l'adhérence es glaçons, soit entre eux, soit avec le corps étranger qui leur sert de support, me paraît tout-à-fait naturelle; nais, si elle était contestée, je pourrais l'appuyer d'une expérience qu'il serait facile de répéter. Qu'on prenne, par exemple, des pois qui auront été tenus quelque temps à un froid de quelques degrés, puis qu'on les jette dans un vase contenant de l'eau à la température exacte de zéro. Ces pois, arrivés au fond du vase, adhéreront bientôt soit avec le fond, soit entre eux, par suite de la congélation de l'eau qu'ils auront déterminée aux points de contact; et le vase pourra être retourné sans qu'ils s'en détachent.

L'explication que je viens de donner de la formation de la glace spongieuse satisfait très bien à l'observation que cette glace augmente successivement de volume sans devenir jamais plus compacte. C'est que, en effet, la température de l'eau est maintenue constamment à zéro par le mélange continuel de toutes ses parties, et qu'après la [illegible]élation d'une très petite quantité d'eau, immédi[illegible]ent après l'immersion des glaçons, on ne voit plus de cause naturelle de leur accroissement.

On conçoit enfin facilement pourquoi on ne rencontre

pas de glace spongieuse dans les eaux dormantes
part, il n'y a plus de cause d'immersion des glaç
l'autre, la température du fond de l'eau n'est plu
tenue exactement à zéro, et les glaçons ne po
pas y contracter d'adhérence.

En résumé, je donne pour origine aux glac
gieuses qu'on rencontre sur le lit de quelques
d'un cours rapide, les petits glaçons sans nombre
charrient à leur surface par des temps très froids
je suppose que la surface qui touche l'air est u
dessous de zéro.

La submersion des glaçons a lieu par le coura
qui les entraîne dans ses mouvemens.

Leur adhérence, soit avec les corps étrangers
vrent le lit des rivières, soit entre eux, est dé
par la congélation de la lame d'eau aux points d
due au plus grand froid des glaçons; et leur pern
au fond de l'eau, sans d'autre accroissement que
leur nombre, s'explique par la constance de la
ture de l'eau à zéro; laquelle ne saurait elle-mê
lieu qu'à la faveur d'un courant suffisamment r

Recherches sur le Déplacement qu'éprou chelle des Thermomètres à mercure

PAR J. N. LEGRAND.

Le déplacement du zéro dans les thermomètr
cure est un fait constaté par plusieurs physicie
il me semble qu'on ignore encore et le temps n

pour qu'il s'effectue, et la grandeur qu'il peut atteindre, et les circonstances dont il dépend. Depuis bientôt un an (j'ai commencé le 15 février 1836), j'ai fait sur ce sujet un grand nombre d'observations qui pourront être utiles aux physiciens. Les thermomètres dont je me suis servi proviennent tous du même artiste, de M. Bunten, que tous les physiciens connaissent ; ils sont au nombre de soixante, dont trente ont été construits dans le courant de l'année pour être soumis à diverses épreuves, et les trente autres datent de différentes époques antérieures. Pour ne pas fatiguer inutilement l'attention du lecteur, voici sans long commentaire les faits que j'ai observés :

1° Le déplacement du zéro s'effectue sur des thermomètres laissés dans un lieu de température constante comme sur ceux exposés aux variations atmosphériques, et il paraît suivre le même progrès, quand les instrumens sont pareils ;

2° Le déplacement du zéro atteint sa limite de grandeur après un temps qui varie un peu d'un instrument à un autre, mais qui ne paraît pas excéder quatre mois ; en effet, je l'ai trouvé le même sur les instrumens faits depuis quatre mois, depuis un an, depuis quatre ans et depuis dix ans ;

3° Le déplacement n'est pas exactement le même pour des thermomètres construits en même temps par la même personne ; mais la différence paraît moins tenir à la forme du réservoir qu'à la nature du verre, peut-être à son épaisseur et au recuit plus ou moins fort qu'il éprouve dans les manipulations qui suivent l'ébullition du mercure ;

4° Dans les thermomètres dont le réservoir est en verre, le déplacement varie entre $\frac{3}{10}$ et $\frac{5}{10}$ de degré centi-

grade ; la moyenne pour les thermomètres en *verre* que j'ai observés donne 0°,35 ; mais dans les thermomètres dont le réservoir est en *cristal* ou en verre tendre di *émail*, le déplacement est généralement nul. Si je m'en tenais aux cinq thermomètres en cristal dont j'ai moi même pris le zéro, je dirais que le déplacement est absolument et non pas généralement nul ; mais en passant en revue vingt autres thermomètres dont M. Bunten avait anciennement pris le zéro, il s'en est trouvé deux dont l'échelle a paru déplacée d'un quart de degré pour l'un et d'un demi degré pour l'autre, sans qu'on puisse dire si c'est une erreur d'observation ou l'effet d'une nature différente de cristal ;

5° Le déplacement ne s'opère pas d'un mouvement uniforme, et c'est immédiatement après la construction de l'instrument qu'il est le plus rapide ; mais il s'opère toujours avec assez de lenteur pour qu'il soit très difficile d'apercevoir les progrès d'un jour à l'autre. Si M. Gourdon, de Genève, a observé le contraire, il faut que cela tienne à quelque particularité dans sa manière d'opérer ;

6° Lorsque le déplacement du zéro est effectué, si l'on chauffe le thermomètre jusqu'à l'ébullition du mercure et qu'on le laisse refroidir dans l'air, le zéro retombe au point où il était immédiatement après la construction du thermomètre, mais il remonte à la longue comme la première fois ;

7° Lorsqu'un thermomètre est chauffé jusque vers 300 et refroidi très lentement, comme on peut le faire au moyen d'un bain d'huile, le zéro remonte beaucoup plus qu'il n'aurait fait sans cela ; le déplacement augment

avec la température qu'on fait subir à l'instrument et avec la lenteur du refroidissement ; mais ces deux circonstances restant les mêmes, il n'augmente pas par une seconde, ni une troisième, ni une quatrième épreuve. Un thermomètre à réservoir de cristal, chauffé et refroidi de la même manière, éprouve aussi un déplacement dans son échelle, mais un peu moindre que s'il était en verre.

Pour rendre le refroidissement plus lent, le bain d'huile qui contenait les réservoirs de mes thermomètres, était lui-même enfoncé dans un bain de sable. Dans une série d'expériences où la température n'a pas dépassé 290° C., le déplacement produit a été 1°,4 pour un réservoir de verre, et 1°,2 pour un réservoir de cristal. (La vitesse moyenne du refroidissement était 1/2 degré par minute entre 290° et 280° ; un 1/2 degré entre 280° et 250°, et 2 degrés entre 250° et 200°.) Or, le premier thermomètre, laissé à l'air libre pendant un temps suffisant, aurait éprouvé un déplacement d'environ 0°,3 ; il reste donc 1°,1 pour l'effet du recuit qu'on lui a fait subir. Jusqu'à présent, on a peu d'observations de hautes températures assez précises pour que ce déplacement ait une importance notable : mais il en aurait, si le même thermomètre était employé, sans vérification, pour constater les températures moins élevées.

8° Un thermomètre qui a été recuit à 300°, comme on vient de le dire, n'éprouve plus aucun déplacement dans son échelle, quand il est laissé à l'air pendant un temps quelconque.

9° Un thermomètre ayant été recuit à 300°, si on le chauffe jusqu'à l'ébullition du mercure et qu'on le laisse refroidir dans l'air, le zéro redescend, mais non pas jus-

qu'au point où il était immédiatement après la construction. En le recuisant de nouveau jusqu'à 300°, le zéro remonte de suite au point où il était déjà parvenu; si on le laisse sans le recuire, il remonte un peu, mais jamais jusqu'au point où le recuit le ferait arriver.

10° Lorsque la température à laquelle on recuit un thermomètre est notablement moindre que 300°, le déplacement qui en résulte pour le zéro est moindre, et il se peut que cela n'arrête pas celui qui se serait opéré de lui-même avec le temps.

11° Le déplacement du zéro a lieu pour un thermomètre ouvert comme pour un thermomètre d'où on a chassé l'air, soit qu'on abandonne l'instrument à lui-même ou qu'on le fasse recuire dans l'huile, mais peut-être est-il un peu moindre que pour un thermomètre où on a fait le vide.

Le déplacement du zéro ne saurait être attribué à l'exhaussement du mercure provenant du dégagement de l'air, comme plusieurs physiciens l'ont pensé, puisqu'il n'a pas lieu avec le cristal aux températures communes et qu'on ne l'empêche pas en laissant le thermomètre ouvert; il est nécessairement dû à un rétrécissement du réservoir. La pression de l'air n'influe que peu ou point sur ce rétrécissement; c'est donc à un travail propre du verre qu'il faut l'attribuer. On peut croire que ce travail du verre est lié à la trempe que lui imprime un refroidissement prompt; mais il est singulier que ce travail n'existe pas pour le cristal comme pour le verre, quoiqu'ils se trempent aussi bien l'un que l'autre. J'ai cherché si un recuit de 300° avait quelque influence sur les anneaux colorés produits par la lumière polarisée traversant des plaques

é verre et de cristal trempés : mais je n'ai pu en apercevoir aucune, les anneaux m'ont paru les mêmes après qu'avant le recuit.

Paris, 30 janvier 1837.

Sur les Ecailles de nature inorganique produites par les Plantes de la famille des Plumbaginées;

PAR M. HENRI BRACONNOT.

Les utricules des végétaux renferment quelquefois des cristaux nombreux de formes variées auxquels on a donné le nom de raphides. M. Turpin vient de faire connaître dans la pulpe des feuilles de plusieurs espèces de *Caladium* des organes fort remarquables, analogues aux précédens en ce qu'ils participent comme eux du règne organique et du règne inorganique; leur forme est celle d'un grain d'avoine; on leur a donné le nom de biforines, parce qu'ils sont percés d'une bouche à chaque extrémité. Chacun de ces petits appareils renferme plusieurs centaines de longues aiguilles cristallines extrêmement déliées, qui, dans de certaines circonstances, sont vomies successivement sous la forme de brillantes aigrettes, par l'une ou l'autre des deux ouvertures de la biforine, qui, comme une petite pièce de canon, fait un mouvement de récul à chaque décharge, comme nous nous sommes divertis à le vérifier.

Ce gisement de cristaux dans le tissu des plantes m'a

rappelé une matière inorganique que j'ai eu occasion d'observer sur la plupart des plantes de la famille des plumbaginées. Ce sont de petites écailles blanches souvent si nombreuses qu'elles donnent à la plante une couleur glauque ou blanchâtre et la rendent rude au toucher. Examinées à la loupe elles paraissent irrégulières en leurs bords, et munies à leur centre d'un court pédicule renflé au sommet, ce qui leur donne l'apparence d'un petit champignon parasite implanté dans le tissu de la plante, ou d'une pierre précieuse enchâssée dans le chaton d'une bague. Ces petites écailles se laissent écraser sur l'ongle comme le feraient des parcelles pierreuses ayant peu de cohésion.

Examinées au microscope elles n'offrent aucune structure cristalline et paraissent formées par l'agglomération d'une multitude de petits globules parfaitement transparens, lesquels, bien qu'en apparence de nature inorganique, semblent pourtant, à raison de leur forme sphérique, avoir été soumis aux lois de l'organisation.

Ces petites écailles se dissolvent avec effervescence dans les acides affaiblis, ce qui fournit un moyen facile de les séparer complétement de la plante où elles sont enchâssées.

J'ai placé dans un petit entonnoir de verre des feuilles et de jeunes rameaux de *taxanthema monopetala*, recueillis dans un jardin, et les ai arrosés à différentes reprises avec de l'acide muriatique affaibli; après ce lavage les parties de la plante ont perdu leur couleur blanchâtre et laissaient voir sur toute leur surface des cavités remarquables qui indiquaient l'endroit où étaient implantées par leur pédicule les petites écailles rabot-

qui les tapissaient. La liqueur paraissait tenir en
ion des parcelles extrêmement ténues, lesquelles,
ées au microscope, offraient des utricules qui
peut-être servi d'enveloppe aux globules trans-
, dissous dans l'acide muriatique affaibli. Cette li-
évaporée à sec a laissé un résidu salin, attirant
nt l'humidité de l'air, qui a été repris par l'eau.
eur n'était point sensiblement troublée par l'am-
ne; mais l'oxalate de cette base y a formé un préc
bondant d'oxalate de chaux, et la liqueur séparée
lernier n'a donné avec la potasse que quelques
de la présence de la magnésie.
petites écailles disséminées sur le *taxanthema*
tala sont donc formées presque en totalité de
ate de chaux. On les retrouve en plus ou moins
quantité sur les tiges et les feuilles des espèces
es : *taxanthema echioides*, *axillaris*, *linifolia*,
ocymifolia, *reticulata*, *suffruticosa*, *pruinosa*,
a, *mucronata*, *speciosa*. J'avais déjà reconnu le
ate de chaux dans l'enveloppe testacée des graines
ques plantes de la famille des borraginées; mais
nce dans l'intérieur des végétaux, de même que
 carbonate de potasse, ne me paraît pas démon-
algré l'assertion émise dans des ouvrages d'ailleurs
ommandables, dans lesquels on considère ces sels
existant dans toutes les plantes. Sans doute le
ate de chaux se trouve dissous en plus ou moins
quantité dans les eaux communes, mais en arri-
r les racines dans l'intérieur des plantes il y ren-
presque toujours un acide plus ou moins déve-
l'on en peut conclure que ce carbonate de chaux

est décomposé au profit de la plante avec dégagemen d'acide carbonique qui contribue aussi à la nutrition.

J'ai retrouvé les mêmes points écailleux de carbona de chaux sur toutes les espèces du genre *plumbago*, qu me sont tombées entre les mains ; tels que les *plumbag zeylanica*, *auriculata*, *scandens*, *rosea*. J'ai de plu remarqué que le suc de ces plantes est parfaitement neu tre ; cette particularité peut expliquer la sécrétion, ou s l'on veut, l'exsudation du carbonate de chaux à leu surface.

Afin de m'assurer s'il n'existe pas quelques relation entre ces écailles calcaires et les autres principes fixes d la plante, j'ai exposé au feu dans un creuset de platin de jeunes rameaux chargés de feuilles du *taxanthem monopetala*, et j'ai obtenu une cendre différente en ef fet de celles que fournissent la plupart des végétaux, ca elle a donné avec l'eau une lessive qui a laissé après sa évaporation à siccité un résidu presque entièrement formé de sulfate de potasse et d'un peu de chlorure de potas sium ; mais sans aucun indice d'alcali libre, comme l'a indiqué un papier rougi par le tournesol, lequel mis en contact avec ce résidu et un peu d'eau, n'a point sensi blement changé de couleur. La portion de la cendre in soluble dans l'eau était formée d'une assez grande quan tité de sulfate de chaux, de carbonate de magnésie, de phosphate de chaux, et seulement d'une très petite quantité de carbonate de chaux, abstraction faite de celui des écailles du même sel qui tapissait la plante. Au surplus il y a long-temps que Vauquelin avait re marqué que le *salsòla soda*, qui croît aux bords de la mer, diffère des autres végétaux en ce qu'il ne contient ni chaux ni potasse, mais en revanche une grande quantité

de magnésie et du carbonate de soude (1). Les plantes de la famille des plumbaginées pourraient bien se trouver dans le même cas, puisqu'elles habitent aussi les bords de la mer et les steppes salées de tous les pays.

Nancy, le 1er février 1837.

Essai sur l'Action du Chlore sur la Liqueur des Hollandais et sur quelques Ethers ;

PAR M. A. LAURENT.
Ancien élève de l'École des Mines.

des combinaisons organiques que j'ai dressé à l'aide de ma théorie, j'ai intercalé divers composés hypothétiques, et principalement dans la série de l'éthérine. Désirant confirmer par l'expérience une partie de ces hypothèses, j'ai essayé l'action du chlore sur plusieurs combinaisons éthérées, comme la liqueur des Hollandais, l'éther hydrochlorique, l'acétate de méthylène, etc... Ces corps étant assez coûteux, je n'en ai préparé qu'une petite quantité ; mais ils sont tellement volatils qu'en faisant agir le chlore sur eux l'acide hydrochlorique qui se dégageait en a entraîné la plus grande partie, et ne m'a pas laissé assez de produits pour les examiner avec soin : aussi je ne donne une partie de ce travail que comme un essai qui laisse beaucoup à refaire.

Action du chlore sur la liqueur des Hollandais.

Dans une note que j'ai publiée sur le chlorure d'aldé-

---

(1) Ce n'est pas du carbonate de soude que contient le *salsola soda*; mais de l'oxalate de soude que la calcination transforme en carbonate. (G. L.)

hydène, j'ai donné le nom de chloréthérise et d'hydrochlorate de chloréthérise à deux combinaisons inconnues, et j'ai indiqué le moyen dont on pourrait se servir pour les obtenir; mais il fallait pour cela préparer d'abord le chlorure d'aldéhydène gazeux et faire agir ensuite sur lui alternativement le chlore et la potasse. Comme il m'eût été trop difficile de faire de pareilles manipulations sur ce gaz, j'ai pris une autre route qui devait me conduire au même but.

Après avoir préparé de la liqueur des Hollandais, je l'ai introduite dans un petit appareil à boules de M. Liebig, et j'y ai fait passer un courant de chlore sec et lavé. J'ai conduit l'opération avec beaucoup de lenteur le premier jour, pendant lequel il s'est dégagé constamment de l'acide hydrochlorique. La liqueur s'est colorée en jaune par un excès de chlore dissous et non combiné, qui ne réagit pas de suite : car lorsqu'on chauffe un peu, le chlore se dégage et la liqueur devient incolore, quoiqu'elle continue encore à céder de l'hydrogène au chlore qu'on y fait ensuite passer. Le second jour j'ai fait marcher l'opération un peu plus vite, et en chauffant légèrement la liqueur devenue moins volatile. Au commencement du troisième jour il se dégageait encore de l'acide hydrochlorique; vers le milieu de la journée, j'ai aperçu dans le tube de l'appareil quelques paillettes cristallines carrées; présumant que c'était du chloride carbonique, et désirant obtenir le composé qui doit immédiatement le précéder, j'ai arrêté le courant de chlore.

J'ai distillé plusieurs fois de suite la liqueur que j'ai obtenue, afin de chasser le chlore et l'acide hydrochlorique qu'elle retenait en dissolution, et j'ai mis de côté la

emière et la dernière portion qui renfermaient un peu de atière cristalline. Le produit intermédiaire est incolore plus dense que l'eau ; il possède une odeur aromatique rticulière ; il brûle avec une flamme verte et fuligi-euse ; il est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans lcool et l'éther ; il se volatilise sans décomposition. ous tous ces rapports il ressemble à la liqueur des Hol-ndais : cependant il est moins volatil. Mais ce qui l'en istingue principalement, c'est l'action que la potasse ustique en morceaux exerce sur elle. Si on chauffe lé-èrement, une réaction très vive se manifeste, la tempé-ature s'élève et il se dégage une nouvelle huile accom-agnée d'une odeur excessivement forte qui rappelle elle qui se répand pendant la défécation du sucre de etteraves. En portant le récipient sous mes narines, 'ai reçu une secousse aussi forte que celle qu'on éprouve n respirant de l'ammoniaque concentrée.

Ce liquide, soumis à l'analyse, m'a donné sur

0gr,422
0gr,221 d'acide carboniq. renferm. carbone... 0,06034
0gr,049 d'eau » hydrogène 0,00548
chlore... 0,35618

0,42200

Ce qui donne pour cent

		Calculé.	Trouvé.
C^8	305,72	14,55	14,30
H^4	25,00	1,18	1,30
Cl^8	1770,56	84,27	84,40
	2101,28	100,00	100,00

Cette formule est celle de l'hydrochlorate de chloréthérise, car on peut l'écrire ainsi :

$$C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2.$$

Elle rend bien compte de sa formation ; la liqueur des Hollandais ayant pour formule $C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$, on voit que 4 atomes d'hydrogène ont été enlevés dans ce radical et remplacés par 4 atomes de chlore.

L'acide hydrochlorique placé au delà du radical, doit être, suivant ma théorie, enlevé par la potasse : c'est ce que j'ai fait voir plus haut. Mais craignant que cette réaction énergique, dans laquelle j'avais eu un léger dépôt de charbon, n'ait altéré, comme à une température rouge, le radical que je voulais obtenir, j'ai fait bouillir ce qui me restait d'hydrochlorate avec une dissolution de potasse caustique dans l'alcool, puis j'y ai versé de l'eau qui en a précipité une huile qui avait la même odeur que celle obtenue par la potasse solide. La dissolution aqueuse précipitait abondamment par le nitrate d'argent. La nouvelle huile est incolore, plus pesante que l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; elle est volatile sans décomposition et brûle avec une flamme verte. Je n'en avais pas assez pour en faire l'analyse, mais comme elle renferme du chlore, je présume que sa composition se laisserait représenter par cette formule $C^8 H^2 Cl^6$ qui est celle du radical chloréthérise.

La série hypothétique que j'ai donnée se trouve donc presque entièrement confirmée par l'expérience ; il n'y manque que deux termes, le chloréthérèse et le chloréthérise ; mais comme on connaît leur hydrochlorate, je

iis persuadé qu'on les obtiendra en traitant ces derniers ar la potasse.

J'avais trop peu des cristaux dont j'ai parlé plus haut our m'assurer si c'était réellement du chloride carbonique. M. Caillat, professeur de chimie à Grignon, me emit peu de temps après une substance cristallisée qu'il vait obtenue en épuisant l'action du chlore sur la liqueur es Hollandais, à l'abri des rayons solaires. En l'examinant, je lui ai trouvé toutes les propriétés du chloride arbonique ; et en comparant sa forme avec celle des cristaux que j'avais obtenus, je les ai trouvées semblables.

Ainsi, par l'action du chlore sur l'hydrogène bi-carboné, on obtient successivement la liqueur des Hollandais, l'hydrochlorate de chloréthérèse, et enfin le chloride carbonique. Il est très probable qu'on passe aussi ur l'hydrochlorate de chloréthérèse, placé après la liqueur des Hollandais. Ces réactions nous donnent l'explication des difficultés qui se sont élevées sur la nature de cette dernière liqueur. On sait que pendant sa préparation il se dégage toujours un peu d'acide hydrochlorique : ce qui a porté plusieurs chimistes à conclure que a liqueur des Hollandais ne pouvait pas se représenter par une combinaison de chlore et d'hydrogène bi-carboné, malgré les travaux de MM. Gay-Lussac et Dumas qui tendaient à prouver le contraire. Le dégagement d'acide hydrochlorique est dû ici, comme dans la préparation du chlorure de naphtaline, à la formation de plusieurs chlorures moins hydrogénés. La présence de cet acide dans la préparation du chlorure de benzine tient probablement à la même cause.

Présumant que l'éther hydrochlorique donnerait nais-

stance à la même série, j'en ai introduit quelques grammes dans un flacon haut et étroit; j'ai rempli celui-ci de chlore et je l'ai fermé; d'heure en heure j'ouvrais le flacon et je le remplissais de nouveau de chlore; mais la grande quantité d'acide hydrochlorique qui se dégageait chaque fois que j'ouvrais le flacon, a fini par entraîner presque tout l'éther qu'il renfermait. J'espère recommencer cette expérience en été, afin de voir si je n'obtiendrai pas du chloride carbonique.

Action du chlore sur l'acétate de méthylène.

J'ai admis dans la série de l'éthérène un acide hypothétique que j'ai nommé chloroacétique, et j'ai regardé le chloral comme un chloroacétate de chlorure de carbone, analogue à l'éther acétique. La formule que j'en ai donnée était basée sur ce que je croyais, d'après les expériences de M. Dumas, que l'alcool avant de se transformer en chloral se change d'abord en éther acétique. M. Liebig, dans un mémoire récent, vient de prouver que l'alcool ne donnait, par l'action du chlore, de l'éther acétique que lorsqu'il n'était pas absolu; il a de plus inutilement tenté de transformer ce dernier éther en chloral. Lorsque j'ai essayé l'action du chlore sur l'acétate de méthylène, je ne connaissais pas le dernier travail de M. Liebig, et désirant appuyer l'existence de l'acide chloroacétique, je voulais faire avec l'acétate de méthylène un composé analogue au chloral, composé qui devait se représenter par une combinaison d'acide chloroacétique avec le méthylène ou avec un radical dérivé chloruré. Je fis en conséquence passer très lentement

un courant de chlore dans l'acétate de méthylène, et j'arrêtai l'opération lorsque je ne vis plus d'acide hydrochlorique se dégager. Lorsque la liqueur était déjà fortement saturée, j'ai remarqué que, dans l'obscurité, chaque bulle de chlore qui arrivait était phosphorescente, quoique alors il n'y eût aucun dégagement de chaleur sensible. J'ai distillé la liqueur que j'ai obtenue, et j'ai rejeté les premières portions qui renfermaient deux liquides superposés; j'ai recueilli à part le reste, et je l'ai distillé plusieurs fois jusqu'à ce que son point d'ébullition fût à peu près constant. Le liquide rectifié est incolore, plus pesant que l'eau dans laquelle il est insoluble; l'alcool et l'éther le dissolvent; il bout vers 145° et distille sans altération. La potasse caustique en dissolution dans l'eau l'attaque facilement; la liqueur devient brune, et il se dégage une vapeur qui pique les yeux et dont la saveur est sucrée; il se forme en même temps une huile particulière, et la dissolution aqueuse renferme du chlorure de potassium, et si je n'ai pas été induit en erreur, du formiate de potasse; car après en avoir séparé le chlore par un excès de nitrate d'argent, il s'est formé par l'ébullition dans une capsule une couche gris-noirâtre ayant un brillant métallique.

J'ai analysé par l'oxide de cuivre, l'acétate de méthylène, traité par le chlore, et j'ai obtenu sur 0gr,435 de matière :

0,323 d'acide carboniq. renferm.	carbone	0,0893
0,067 d'eau	hydrogène . .	0,0074
	chlore et oxig.	0,3383
		0,4350

$0^{gr},523$ de matière chauffés au rouge avec de la chaux caustique m'ont donné par le nitrate d'argent un précipité de chlorure qui pesait 1,320, et renfermait 0,325 de chlore, ce qui donne pour cent 62,1. Ces nombres peuvent conduire à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{12}	458,52	20,6	20,5
H^{8}	37,40	1,7	1,7
Cl^{4}	1328,00	59,7	62,1
O^{4}	400,00	18,0	15,7
	2223,92	100,0	100,0

Cette analyse donne plus de deux centièmes de chlore en excès sur le résultat calculé, et aurait par conséquent besoin d'être répétée sur une matière très pure; j'avais trouvé néanmoins qu'elle donne quelque probabilité à la manière dont je représentais le chloral, car la formule $C^{12}\ H^{8}\ Cl^{4}\ O^{4}$ peut s'écrire ainsi : $C^{8}\ H^{2}\ Cl^{4}\ O^{3} + C^{4}\ H^{4}\ Cl^{2} + H^{2}\ O$. Elle est analogue à celle de l'acétate de méthylène $= C^{8}\ H^{6}\ O^{3} + C^{4}\ H^{4} + H^{2}\ O$, et elle fait voir que dans ce dernier 4 atomes d'hydrogène ont été enlevés à l'acide acétique et remplacés par 4 atomes de chlore, et que le méthylène a perdu 2 atomes d'hydrogène et gagné 2 atomes de chlore. Si la formule $C^{12}\ H^{8}\ Cl^{4}\ O^{4}$ était exacte, il serait singulier de voir qu'en partant d'un point de vue faux je sois arrivé au résultat prévu. Si j'étais plus certain de la composition de ce corps, je le nommerais chloroacétate de chlorométhylase. Je crois devoir lui donner, en attendant que son analyse soit vérifiée, un nom insignifiant, celui de chloryle.

J'ai fait voir qu'en traitant le chloryle par la potasse, ı obtenait un nouveau composé huileux. Je ne puis ınner que peu de détails sur ses propriétés, car je n'en pas en assez pour l'étudier; il est plus pesant que l'eau, ıns laquelle il est insoluble. L'alcool et l'éther le dissolent; la potasse caustique ne l'attaque pas : on peut le istiller sans l'altérer.

gr,412 de ce composé m'ont donné			
gr,388 d'acide carboniq. renfermant		carbone..	0,107
gr,100 d'eau	»	hydrogène	0,011
		chlore ...	0,294
			0,412

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^4	152,86	25,14	25,9
H^4	12,48	2,05	2,9
Cl^4	442,64	72,81	71,2
	607,98	100,00	100,0

qui est celle du radical chlorométhylase que j'ai admis dans le chloryle. J'ai dit plus haut qu'en traitant ce dernier par la potasse on obtenait le chlorométhylase, du chlorure et probablement du formiate de potasse. On aurait en effet :

$$\overbrace{(C^8 H^4 Cl^6 O^3 + C^4 H^2 Cl^2 + H^2 O)}^{\text{Chloryle.}} + 4 K O = 2 Cl^2 K + 2\underbrace{(C^4 H^2 O^3 + O K)}_{\text{Formiate.}} + C^4 H^2 Cl^4.$$

Si le chloral avait pu se former avec l'éther acétique,

l'existence de l'acide chloracétique serait appuyée par la composition et les réactions du chloryle : il faudrait donc maintenant traiter l'éther acétique par le chlore, afin de voir si on obtiendrait une combinaison analogue au chloryle.

M. Liebig, en faisant agir le chlore sur l'alcool absolu, s'est assuré qu'il se formait d'abord de l'aldehyde, et que celui-ci se changeait enfin en chloral ; discutant ensuite la manière dont ces deux derniers corps se sont formés, il en conclut que l'éther ordinaire est un oxide du radical $C^8 H^{10}$. M. Liebig appuie ses raisonnemens sur la non décomposition de l'eau par le chlore, et il prétend que, si l'on fait agir celui-ci sur une combinaison d'eau et d'hydrogène carboné, c'est l'hydrogène de ce dernier seulement qui sera enlevé et que l'eau restera intacte. Si l'on voulait introduire, sans modification, dans la chimie organique, les règles d'affinité qui nous guident dans la chimie minérale, on risquerait souvent de se tromper. En voyant le chlore enlever l'hydrogène à tant de carbures, qui aurait prévu que la paraffine et l'eupion résisteraient à son action et à celle des agens les plus énergiques ?

J'ai fait passer inutilement, pendant des heures entières, un courant de chlore dans le stéaroptène de rose, sans parvenir à lui enlever de l'hydrogène, même en chauffant. Ce n'est qu'en portant la température à l'ébullition, qu'il s'est formé de l'acide hydrochlorique, mais alors tout a été détruit, et il s'est formé un dépôt de charbon. Puisque les divers hydrogènes carbonés isomères se comportent d'une manière différente, et mettent en défaut nos règles d'affinité, celle-ci est donc puissamment modifiée par l'arrangement moléculaire, dans

les combinaisons organiques, et je le présume par la simplicité des rapports dans le nombre des atomes : simplicité qui entraîne à son tour ou qui est entraînée par celle des formes primitives des cristaux.

De ce que l'eau n'est pas décomposée par le chlore, il ne faut pas en conclure qu'elle ne le serait jamais, si elle était à l'état d'hydrate. Aussi je vais faire voir que dans l'hypothèse où l'alcool serait un bihydrate d'éthérène, on peut expliquer suivant les lois de l'affinité ordinaire sa transformation en aldehyde, par la réaction du chlore sur l'eau de combinaison, aussi facilement que M. Liebig a expliqué le changement de l'aldehyde en acide acétique, sous l'influence du chlore et de l'eau libre. L'alcool ayant pour formule $C^8 H^8 + O^2 H^4$, on sait qu'en faisant agir l'oxigène sur lui, l'équivalent d'hydrogène est enlevé dans le radical et remplacé par un équivalent d'oxigène : réaction qui donne naissance à l'aldehyde, dont la formule est $(C^8 H^6 O + H^2 O)$. Si on fait agir le chlore sur l'alcool, on aura la même réaction; car l'eau sera soumise à une double influence décomposante, à celle du chlore d'une part, et à celle de l'hydrogène carboné de l'autre; le chlore attirera l'hydrogène pendant que l'hydrogène carboné s'emparera de l'oxigène pour donner naissance à l'aldehyde.

M. Liebig explique avec facilité le changement de l'aldehyde en chloral, en faisant voir que les six atomes d'hydrogène du radical sont remplacés par six atomes de chlore; car $(C^8 H^6 O + H^2 O) + Cl^{12} = (C^8 Cl^6 O + H^2 O) + H^6 Cl^6$. Cette formule du chloral $C^8 (Cl^6 O) + H^2 O$ est infiniment plus simple que celle que j'avais donnée, d'après l'hypothèse où ce corps provenait de la décomposition

sition de l'éther acétique, et elle est parfaitement d'accord avec ma théorie : car $C^8 : Cl^8 + O :: C^8 : H^8$.

Je donne un nouveau tableau des combinaisons chlorurées de l'éthérène et du méthylène, renfermant les nouveaux corps qui ont été découverts depuis la publication de mes premières tables.

Ethérène	$C^8 H^8$	
Hydrochlorate.....	$C^8 H^8$	$+ H^2 Cl^2$
Chloréthérase.......	$C^8 H^6 Cl^2$	
Hydrochlorate......	$C^8 H^6 Cl^2$	$+ H^2 Cl^2$
Chloréthérise......	$C^8 H^4 Cl^4$	inconnu
Hydrochlorate.....	$C^8 H^4 Cl^4$	$+ H^2 Cl^2$
Chloréthérèse	$C^8 H^2 Cl^6$	inconnu
Hydrochlorate......	$C^8 H^2 Cl^6$	$+ H^2 Cl^2$
Chloréthérose.....	$C^8 Cl^8$	
Chloride éthérosiq..	$C^8 Cl^8$	$+ Cl^4$
Chloral..........	$C^8 Cl^6 O$	$+ H^2 O$
Brômal...........	$C^8 B^6 O$	$+ H^2 O$
Iodal.............	$C^8 I^6 O$	$+ H^2 O$
Acide chloracétique.	$C^8 H^2 Cl^4 O + O^2$	inconnu.
Méthylène........	$C^4 H^4$	
Hydrochlorate.....	$C^4 H^4$	$+ H^2 Cl^2$
Chlorométhylase...	$C^4 H^2 Cl^2$	
Chloracét. (chloryle)	$C^4 H^2 Cl^2$	$+ C^8 H^2 Cl^4 O^2 + H^2 O$
Chlorométhylèse...	$C^4 Cl^4$	inconnu.
Hydrochlorate......	$C^4 Cl^4$	$+ H^2 Cl^2$
Hydrobrômate.....	$C^4 Cl^4$	$+ H^2 Br^2$
Hydriodate	$C^4 Cl^4$	$+ H^2 I^2$
Hydrosulfate......	$C^4 Cl^4$	$+ h^2 S$
Brômoforme	$C^4 Br^4$	$+ H^2 Br^2$
Iodoforme	$C^4 I^4$	$+ H^2 I^2$

Toutes les réactions que présentent ces composés sont d'accord avec ma théorie ; on y voit continuellement des corps de la série *C H* se transformer en d'autres corps appartenant à la même série. Je me conforme donc toujours à certains principes que j'ai posés, et je n'imagine pas pour chaque corps une théorie particulière. De plus, toutes les formules à deux membres représentent les réactions et sont semblables à celles de la chimie minérale. Enfin j'ai indiqué d'avance l'existence de quelques uns de ces composés et les moyens de les préparer. J'ajouterai encore que j'ai intercalé dans mes anciennes tables un composé inconnu que j'ai nommé *méthylide*, composé qui devait être neutre et analogue à l'aldehyde ou à l'acétal ; je lui avais assigné pour formule $C^4 H^2 O + H^2 O$. M. Grégory vient de découvrir un nouveau composé qui a été analysé par M. Kan ; sa formule $= C^4 H^5 O^{5/2} = C^4 H^3 O^{1/2} + H^2 O$; il appartient par les réactions à la série de méthylène ; c'est le correspondant de l'acétal ; car la formule de celui-ci $= C^8 H^7 O^{1/2} + H^2 O$. Je pourrais encore ajouter que j'avais représenté l'essence d'eau-de-vie de pommes de terre comme un alcool ayant pour formule $C^{10} H^{20} + H^4 O^2$. Ce point de vue vient récemment d'être mis hors de doute par M... On m'objectera, peut-être, que la formule brute $C^{10} H^{24} O^2$ avait fait penser à beaucoup d'autres personnes avant moi qu'elle indiquait que l'essence était un hydrate. Mais je demanderai ce qui l'avait fait soupçonner : la simplicité des nombres, me répondra-t-on. Eh bien, ce qui a guidé les chimistes dans ce cas est précisément ce qui m'a servi de point d'appui dans toutes mes théories.

Sur l'Ozockérite de la montagne de Zietrisika, en Moldavie;

PAR M. J. MALAGUTI,
Chimiste attaché à la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

M. Al. Brongniart me chargea dans le temps d'examiner si de la cire fossile de la montagne de Zietrisika donnée au Muséum d'histoire naturelle par M. Félix Bonjour était identique avec celle qui avait été étudiée en 1833 par M. Magnus, et en 1836 par M. Schrotter.

Par la simple analyse de ce corps j'aurais pu conclure qu'il y avait identité parfaite, si des différences frappantes entre des caractères essentiels, tels que la densité, le point de fusion et d'ébullition, ne m'eussent engagé à être plus réservé dans mes conclusions. C'est pour expliquer ces différences que j'ai entrepris une étude approfondie de l'échantillon qu'on m'a confié, et que je suis parvenu à remarquer quelques faits qui me semblent mériter d'être connus.

M. Magnus a étudié un échantillon de la même cire fossile que M. Meyer de Bucharest fit connaître pour la première fois à l'assemblée de Breslau. Il en a conclu que sa composition se rapproche de beaucoup de celle du gaz oléifiant, car il l'a trouvée composée de 13,15 hydrogène, 85,75 carbone, et que, malgré son apparente homogénéité, elle doit être un mélange de plusieurs matières différentes.

M. Schrotfer s'est occupé plus tard de la cire fossile, et sous le rapport chimique il s'est limité (1) à en faire l'analyse, et à observer que par la distillation, elle donne une huile, d'abord d'une jaune clair, puis plus foncé, qui se fige en une masse d'un brun sale, un peu grasse, avec une odeur désagréable, qui se rapproche du goudron de bois : mais il l'a étudiée très soigneusement sous le rapport physique. Il en a donné une description fort exacte; il a relevé le phénomène de dichroïsme qui se présente soit dans la masse de la cire, soit dans ses dissolutions; il en a déterminé la densité = 0,953 à + 15°, le point de fusion à peu près pareil à celui de la cire des abeilles + 62 environ, et le point d'ébullition en vase clos = + 210.

L'ozockérite ou cire fossile de la montagne de Zietrisika a une structure foliacée, et une cassure conchoïdale à éclat nacré : la masse, en couches épaisses, est translucide, et présente un fond rouge brun à reflet verdâtre avec des taches jaunes qui proviennent de quelques lamelles détachées : en couches minces, elle a une couleur brune, ou brune jaune : si on observe attentivement un petit fragment, on voit qu'il est parsemé de petits points plus foncés. La consistance est un peu plus grande que celle de la cire des abeilles; elle a une légère odeur de pétrole; par le frottement, elle entame le doigt, comme la résine : broyée dans un mortier, elle s'électrise positivement, et dégage une odeur qui rappelle celle de l'aloès succotrin; approchée de la flamme d'une bougie, elle

---

(1) Je ne connais de ce travail que ce qui a été publié dans la *Bibliothèque universelle* de Genève, cahier de mai 1836.

fond sans s'enflammer; chauffée sur une lame de platine avec la lampe à alcool, elle s'enflamme et brûle avec une flamme tranquille, très peu enfumée, et laisse un résidu charbonneux qui disparaît complétement par l'action prolongée de la chaleur : elle est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant; très soluble dans l'essence de térébenthine, la naphte et les huiles grasses. La cire des abeilles et la cire de Zietrisika, fondues et puis mêlées ensemble, forment un liquide homogène et transparent; mais si on remplace la cire des abeilles par la cire du carauba, le mélange reste trouble. Elle est d'une indifférence complète à l'action des alcalis et du chlore liquide. Un courant de chlore sec dans la cire de Zietrisika lui fait perdre sa dureté; elle devient très molle, et complétement soluble dans l'éther froid. L'acide nitrique bouillant l'attaque quelque peu; car pendant l'ébullition, il y a dégagement de vapeurs rouges rutilantes; mais après l'ébullition, la cire ne paraît avoir perdu aucun de ses caractères physiques. L'acide sulfurique froid n'exerce aucune action sur la cire de Zietrisika; à chaud la masse noircit. Il y a dégagement d'acide sulfureux, production de charbon, et l'acide sulfurique contient en dissolution une matière qu'il abandonne sous la forme de flocons noirs, en y versant un excès d'eau. Le résidu charbonneux, lavé, desséché et traité par l'éther bouillant, donne par le refroidissement une matière très blanche, floconneuse, peu soluble dans l'alcool, fusible à + 72° en un liquide inodore qui se fige en prenant l'aspect de la cire des abeilles. Cette matière chauffée en vase ouvert, répand une fumée qui s'enflamme par le contact d'un corps en ignition, et brûle d'abord

:c une flamme bleue qui plus tard devient jaune et igineuse. Pour avoir assez de cette matière pour en re l'analyse, prendre la densité, etc., etc., il faudrait mettre à l'action de l'acide sulfurique une quantité nsidérable d'ozockérite : circonstance qui m'a forcé d'y noncer.

Le point de fusion de l'ozockérite de Zietrisika est à 84° : son point d'ébullition est vers + 300° : sa nsité est = 0,946 à 20°,5. A la distillation, elle nne une huile jaune claire qui, à mesure que la distillation avance, devient plus foncée, et se fige en une atière plus ou moins dense, grasse au toucher, puante qui tache le papier; pendant la distillation, il y a dégagement d'une odeur empyreumatique, et d'une certaine quantité de gaz; la masse qui est dans la cornue noircit, sa fluidité diminue de plus en plus, et finit par isser un résidu charbonneux.

D'après cette description, on voit que la cire fossile e la montagne de Zietrisika ne diffère de la cire fossile tudiée par M. Magnus, que dans le point de fusion qui st plus élevé de deux degrés : différence inappréciable, orsqu'il s'agit de produits de cette nature.

La cire fossile étudiée par M. Schrotfer présente des différences beaucoup plus remarquables; car il lui trouve une densité de 0,953 à 15°; un point de fusion à + 2° environ, un point d'ébullition = + 210°, et de plus, le la solubilité dans l'éther; tandis que dans la cire fossile de Zietrisika, je trouve : densité = 0,946 à + 20°,5; point de fusion à + 84° : point d'ébullition à + 300° environ, et presque insolubilité dans l'éther.

Pour compléter la comparaison entre ces trois cires

fossiles, je donnerai l'analyse élémentaire de c
Zietrisika faite par l'oxide de cuivre. Ce n'est q
deux analyses manquées que je suis parvenu à su
ter toutes les difficultés que présente l'analyse de
fossile; difficultés avouées par tous ceux qui s'
occupés avant moi. J'ai très bien réussi, en me
d'un tube de verre de 20 pouces, dont le tiers
était rempli de poussière de planures de cuivre g
mêlée avec des fragmens de cire fossile, dont la q
ne dépassait jamais trois décigrammes : le r
tube contenait un mélange à parties égales de pl
de cuivre grillées et d'oxide de cuivre provenan
calcination du nitrate. Pour enlever l'eau hydrosc
d'une si grande quantité d'oxide de cuivre, j'ai fa
sieurs fois le vide dans le tube à + 120° : enfin j
marcher si lentement la combustion, que chaque
a duré environ deux heures et demie.

Matière, 0,212.

I.	Acide carbonique.	0,661	= carbone....	8
	Eau............	0,262	= hydrogène..	1
				9

Matière, 0,289.

II.	Acide carbonique.	0,901	= carbone....	8
	Eau............	0,369	= hydrogène..	1
				10

Matière, 0,300.

III.	Acide carbonique.	0,931	= carbone...	8
	Eau............	0,371	= hydrogène.	1
				9

Moyenne.

Carbone..........	86,07
Hydrogène........	13,95
	100,02

ette composition se rapproche beaucoup de celle ivée par M. Magnus, et se confond avec celle trouvée M. Schrotter.

'ozockérite est très peu attaquée par l'alcool, mais endant elle l'est en quelque manière : aussi ai-je yé le traitement par cet agent, dans le but de comer la partie dissoute avec celle qui reste indissoute.

Jne partie d'ozockérite broyée a été traitée par 200 ties d'alcool bouillant, densité = 0,814. Par le roidissement il y a eu un dépôt floconneux blanc sans ect cristallin : ce dépôt desséché et fondu avait une leur moins foncée que celle de l'ozockérite égalent fondue; il était fusible à + 75°, et sa densité à + était = 0,845.

Un second traitement alcoolique a produit un dépôt nc un peu moins abondant, qui fondu était un peu s foncé que le dépôt précédent, fusible à + 78, et it la densité à + 20 était 0,852.

Cette progression dans le point de fusion et dans la sité m'a fait penser que l'ozockérite est réellement nposée de plusieurs matières qui sont inégalement aquées par l'alcool. J'ai donc cru nécessaire de contier les traitemens alcooliques, jusqu'à ce qu'il y eût mité du point de fusion et de densité entre le produit le résidu.

C'est au quatorzième traitement que j'ai rencontré cette identité exprimée par un point de fusion égal à + 90° ; une densité égale à 0,957 à 17,5, et un point d'ébullition vers + 300°.

Le résidu fondu était absolument inodore, et il était beaucoup plus foncé que le produit qui avait une teinte jaune d'or : ainsi pour plus de clarté, je nommerai *ozockérite brune* le résidu du traitement alcoolique, et *ozockérite jaune* le produit du même traitement.

La composition élémentaire de l'*ozockérite brune* est à peu près la même que celle de l'ozockérite naturelle.

Matière, 301.

I. Acide carbonique...	936	=	carbone....	85,98
Eau...............	383	=	hydrogène..	14,12
				100,10

Matière, 285.

II. Acide carbonique..	884	=	carbone....	85,76
Eau.............	363	=	hydrogène..	14,13
				99,89

Comme il est évident que l'*ozockérite jaune* est un mélange, j'ai jugé inutile d'en faire l'analyse.

Si on réfléchit sur ces expériences, on est porté à faire quelques hypothèses qui peuvent expliquer les différences qui existent entre la cire fossile examinée par M. Schrotfer et la cire fossile de Zietrisika qui forme le sujet de ce travail.

Le traitement alcoolique a mis en évidence l'existence dans l'ozockérite de deux ou plusieurs matières de densité et de fusibilité inégales. L'analyse élémentaire de

l'ozockérite, et d'une des matières qui la composent (*l'ozockérite brune*), a fait voir d'un autre côté que la composition des différentes matières dont est formée l'ozockérite est la même : si donc on admet que ces différentes matières peuvent se mélanger en proportions variables, on s'expliquera aisément pourquoi malgré la différence de fusibilité, de densité et d'ébullition entre la cire fossile examinée par M. Schrotfer, et la cire de Zietrisika, on leur trouve néanmoins la même composition élémentaire. D'ailleurs ce qu'on sait depuis longtemps sur la composition des bitumes, rend extrêmement probable que la cire fossile de Moldavie n'est qu'un mélange à proportions variables de différentes matières du même ordre.

La manière dont l'ozockérite de Zietrisika se comporte avec certains agens puissans, tels que les alcalis, les acides, le chlore, etc., etc., m'a fait penser que le seul moyen d'ajouter à l'histoire chimique de ce corps, c'est de le soumettre à l'action de la chaleur et d'en étudier les résultats.

C'est dans des tubes de verre de la longueur de 9 pouces environ, fermés à une extrémité soufflée en boule, et recourbés en angle aigu à un tiers de leur longueur, que j'ai distillé l'ozockérite. Je n'ai pas préféré de me servir de petites cornues ordinaires, car la distance du fond à la courbure du col n'est pas assez grande pour empêcher que, malgré tous les soins, une partie d'ozockérite ne distille sans être décomposée. L'appareil a été chauffé avec une lampe à alcool de manière à entretenir constamment une ébullition lente et tranquille. Le produit de la distillation se compose de matières gazeuses, liquides et

solides. 100 parties d'ozockérite ont donné par la distillation :

Fluides élastiques........	10,34
Matière huileuse.........	74,01
Matière solide cristalline...	12,55
Résidu charbonneux......	3,10
	100,00

Ces rapports ne sont pas toujours constans : il m'est arrivé qu'en distillant un fragment d'ozockérite, je n'ai obtenu que 10 pour 100 de matière cristalline, quoique les circonstances de la distillation fussent absolument les mêmes. Si à cette remarque on ajoute que l'*ozockérite jaune* donne toujours par la distillation plus d'huile que l'*ozockérite brune*, il paraîtra extrêmement probable que l'ozockérite naturelle soit un mélange à proportions variables d'*ozockérite brune* et d'*ozockérite jaune*.

Si on regarde avec une loupe l'huile qui distille au moment qu'elle se fige, on verra une multitude de paillettes qui se meuvent dans le liquide et qui servent de centre d'attraction à de nouvelles paillettes dont le nombre augmente au point de faire bientôt disparaître la fluidité.

En pressant entre des feuilles de papier brouillard l'huile figée, tant que le papier reste taché, on aura la matière cristalline d'un aspect nacré et gras. Par l'éther on peut enlever l'huile au papier.

Mais j'ai préféré le procédé suivant, pour arriver à une séparation nette de quelqu'un des élémens dont se

compose le produit de la distillation de l'ozockérite.

On met le produit de la distillation dans un vase qu'on puisse boucher hermétiquement; on y verse un excès d'éther, on ferme et on laisse en repos pendant 24 heures. Ce qui n'a pas été dissous au bout de ce temps, est recueilli sur un filtre, et desséché par la pression entre des feuilles de papier brouillard. Cette matière, je l'appelle *cire impure de l'ozockérite.*

On distille la moitié du volume de l'éther filtré, et on expose à une évaporation spontanée l'autre moitié restante. Il y aura bientôt un dépôt de *cire impure,* qu'on sépare par filtration : le liquide filtré après avoir encore donné un nouveau dépôt de *cire impure*, prend l'aspect d'une huile transparente et foncée en rouge-brun, que je nommerai *huile de l'ozockérite.*

L'huile de l'ozockérite est rouge-brun par transparence, vert-poireau par réflexion, fétide; mais par une longue exposition à l'air, elle perd en grande partie sa fétidité : elle brûle avec une flamme fuligineuse qui devient blanche et pure si on la fait brûler à l'aide d'une mèche circulaire dans une cheminée plus large et plus haute que les cheminées des lampes ordinaires. Cette huile, exposée à une température de 8 à + 12°, se fige en une masse traversée par une multitude de lames brillantes de paraffine. Par l'alcool, ou mieux par l'acide sulfurique, on peut isoler des quantités de ce dernier produit. Un peu d'acide sulfurique versé dans l'huile de l'ozockérite la décolore, en prenant lui-même une teinte rouge foncée : l'huile décolorée qui surnage l'acide sulfurique laisse précipiter des lames de paraffine, même à la température ordinaire 16 à + 18°. Les dissolu-

tions alcooliques, ou éthérées de cette huile sont rouges par transparence, et vert-poireau par réflexion. C'est peut-être dans cette huile que se trouve la matière qui est la cause du dichroïsme de l'ozockérite. Soumise à la distillation, elle donne d'abord un liquide huileux jaune-paille transparent : plus la distillation avance, plus le liquide qui distille est coloré, moins transparent et plus riche en parafine : enfin il devient rouge, et est accompagné de vapeurs blanches de parafine. Le liquide distillé, séparé de la paraffine par la congélation, et décoloré par l'acide sulfurique, brûle avec une flamme éclatante et très pure. D'après ces observations, il est évident que l'huile d'ozockérite a une très grande analogie avec l'huile que donnent les schistes bitumineux, et qu'elle est composée de plusieurs substances pyrogénées, et spécialement de parafine.

La *cire impure de l'ozockérite*, telle qu'on l'obtient après le traitement par l'éther du produit de la distillation de l'ozockérite naturelle, est d'un blanc sale, d'un éclat nacré, grasse au toucher, sent l'empyreume, fond en un liquide un peu rougeâtre entre + 75 et + 77, et distille au delà de + 300 à la manière de l'ozockérite; savoir, en donnant une huile qui se fige, en dégageant des gaz, et en laissant un résidu charbonneux. Si on traite l'huile figée par l'éther de la même manière qu'on a traité l'huile figée provenant de la distillation de l'ozockérite naturelle, on obtiendra une cire plus blanche, inodore, fusible à + 62 en un liquide à peine coloré. En répétant successivement les distillations et les traitemens éthérés, on parvient à avoir une cire dont le point de fusion et la densité restent les mêmes, quoiqu'on répète

es distillations, et que celles-ci soient toujours accom-pagnées de phénomènes qui indiquent une décomposition partielle de la matière soumise à la distillation. Ainsi, c'est sur cette matière (cire pure de l'ozockérite) que j'arrête particulièrement mon attention, car la constance de deux caractères essentiels (tels que le point de fusion et la densité) et la propriété de cristalliser me font croire que cette substance est un corps particulier.

La cire pure de l'ozockérite est blanche, à éclat nacré, translucide, inodore, insipide, fond à + 56 ou + 57 en un fluide incolore, qui se fige en une masse demi-transparente à cassure fibreuse et à consistance pareille à celle de la cétine; sa densité à + 17 centig. est = 0,904 : elle est peu soluble dans l'éther froid, très soluble dans l'éther bouillant, d'où elle précipite par le refroidissement en flocons amorphes; elle est soluble à chaud dans l'alcool absolu. La dissolution, en se refroidissant, se fige en une masse cristalline qui, comprimée entre les feuilles de papier brouillard, présente une couche composée de paillettes d'un nacré si éclatant, qu'il semble que ce soit de l'argent mat; elle distille à + 300 environ, en se décomposant en partie en gaz carburés inflammables, en huile contenant en dissolution de la paraffine, et en charbon. Débarrassée de son huile par la pression et les lavages à l'éther, elle est douée des mêmes caractères qu'avant la distillation.

Voici le résultat de son analyse faite par l'oxide de cuivre :

Matière, 201.

I. Acide carbon. 809 = carbone 85,70		Calculé.
Eau. . . . . 354 = hydrog. 14,20		carbone 85,96 = C
99,90	=	hydrog. 14,04 = H
Matière, 205.		100,00
II. Acide carbon. 848 = carbone 85,96		
Eau . . . . . 392 = hydrog. 14,36		
100,32		

sa composition est donc la même que celle de la p fine, du gaz oléfiant, du naphte de Perse, etc., etc

Il est tout simple de supposer que cette subst d'après son procédé de préparation, n'est autre que de la paraffine impure : c'est à cause de cette qui paraît si naturelle, et de l'impossibilité où j trouve à présent de le démentir ou de le confi (ayant épuisé toute l'ozockérite, dont je pouvais dispo que j'ai préféré lui donner un nom générique tel celui de *cire de l'ozockérite*, plutôt que le nom de *raffine*, qui aurait fait croire à la connaissance plète de ce corps. J'avoue cependant que je suis vaincu que la cire de l'ozockérite est un corps par lier et distinct de la paraffine, car j'ai distillé en fois 50 grammes d'ozockérite, c'est-à-dire la plus g partie de mon échantillon, et chaque fois j'ai obtenu matière solide qui, après certains traitemens, a pré des propriétés et des caractères que rien n'a pu al par la suite; de plus, le résultat de deux analyses sur le produit de deux expériences distinctes, a ét ne peut plus uniforme. Mais tout en avouant ma co tion, j'avoue aussi que lorsqu'il s'agit d'annoncer d manière absolue l'existence d'un nouveau corps, il avoir fait des expériences bien plus nombreuses que c

tite quantité de matière m'a permis de faire. Je
c à ceux qui pourront disposer d'une assez
antité d'ozockérite naturelle le soin de prépa-
ire pure d'ozockérite, afin que sa véritable na-
arfaitement constatée.

ière dont la *cire pure de l'ozockérite* se com-
distillation ferait croire qu'elle est la véritable
débarrassée de toute impureté. En effet, si on
ction de quelques produits colorés et fétidés,
ent par la distillation de l'ozockérite naturelle
du reste qu'on pourrait ne pas obtenir, si l'on
distillation à une certaine époque), on ne
s de différence entre les produits pyrogénés de
te et de la cire pure de l'ozockérite. Mais pour
cette question, il faudrait isoler la cire pure
érite, sans l'intervention d'une température

tous ces faits, il paraît évident que l'ozockérite
in mélange à proportions variables de diffé-
tières bitumineuses qui ne contiennent point
et qui ont la même composition élémentaire,
ille de l'hydrogène bicarboné. Il paraît aussi
ue c'est à la variété de ces proportions qu'il
uer la différence de quelques caractères entre
te examinée par M. Schrotfer et l'ozockérite de
ne de Zietrisika.

fossile, ou ozockérite, est une substance assez
ite pour les chimistes, car elle leur offre une
mode et abondante de paraffine, corps qu'on
'en petite quantité de quelques autres huiles
es, et que la difficulté d'en avoir des quantités

considérables n'a permis de pousser son étude que jusqu'à son analyse élémentaire et à ses caractères physiques. En outre, la probable existence dans les produits pyrogénés de l'ozockérite, d'un corps isomère avec la paraffine, prête aux chimistes une occasion d'ajouter à l'histoire de l'hydrogène carboné un nouveau corps qui est intéressant à cause d'un certain rapprochement qui existerait entre ce corps et la paranaphtaline.

Si on parvenait à trouver en France des quantités considérables d'ozockérite, je ne doute pas que l'industrie ne tirât de cette matière de grands avantages. Si l'industrie française s'occupa, il y a quelques années, des schistes bitumineux pour appliquer à l'éclairage l'huile qu'ils donnent par la distillation et qui ne dépasse pas 20 pour 100 du poids de la matière, à plus forte raison s'occuperait-elle de l'ozockérite qui, par la distillation, en donne 74 pour 100, ne laisse que très peu de résidu et donne en outre 10 à 12 pour 100 d'une matière qui, une fois purifiée, peut être confondue avec la cire des abeilles (1).

Il y a quelque temps que MM. Joubert de Beaulieu et Desvaux ont signalé une substance minérale trouvée dans le département de Maine-et-Loire, et à laquelle a été donné le nom de naphteïne, à cause de son odeur de naphte. Par plusieurs de ses caractères, elle semble se rapprocher de l'ozockérite.

---

(1) Si on avait à exploiter l'ozockérite sous le point de vue industriel, on n'aurait qu'à la distiller, presser dans des sacs de toile le produit de la distillation pour en séparer l'huile. Le marc soumis à une nouvelle distillation et à une nouvelle pression, ensuite à un lavage à l'eau chlorurée, serait aussi blanc et aussi inodore que la cire blanche des abeilles.

Extrait des Mémoires et Notes de M. Payen sur les Oxidations Tuberculeuses du Fer.

Messieurs le maire et les ingénieurs de Grenoble ont annoncé, il y a quatre ans, l'existence de tubercules nombreux spontanément développés dans les conduits qui fournissent de l'eau à la ville. Ces sortes d'obstructions, quelques années seulement après la pose des tuyaux, avaient tellement diminué le passage, qu'il arrivait à peine la moitié de la quantité d'eau calculée nécessaire et obtenue dans l'origine.

On conçoit ce que présentait d'alarmant un tel état de choses : aussi réclamait-on, en le signalant à l'attention publique, le concours des savans pour en rechercher les causes et indiquer les moyens d'y remédier.

Plusieurs de nos chimistes répondirent à l'appel et s'empressèrent de fournir le tribut de leurs méditations.

Deux théories naquirent de ces débats ; voici comment fut amenée celle qui vient enfin de triompher.

On se rappelle qu'à cette époque M. Payen venait de soumettre à l'Académie des sciences un mémoire sur une propriété générale qu'il avait découverte dans toutes les solutions alcalines, de s'opposer à l'oxidation du fer. Ce mémoire fut approuvé par l'Académie sur le rapport de M. Thénard.

L'auteur ayant à cette occasion observé certaines particularités remarquables dans l'oxidation du fer, opérée sous l'influence d'une eau aérée, très légèrement alcaline,

n'hésita pas à assimiler l'énorme formation tuberculeuse de Grenoble aux effets analogues qu'il obtenait artificiellement, à volonté, dans son laboratoire.

Nous présenterons ici le résumé des faits qui ont servi de base et de preuves à la théorie en question, théorie confirmée d'ailleurs par les observations que MM. Vicat, Gaymard, Gras, Croret, Chaper, Corrèze et Breton ont faites sur les lieux.

Au delà des limites où la réaction alcaline des eaux aérées est trop faible pour préserver entièrement le fer, l'acier et la fonte de l'oxidation, le métal, attaqué d'abord par l'oxigène de l'air dissous, ne s'oxide qu'en certains points où des corps étrangers établissent des élémens de pile ; la production continuelle d'oxide, partant des mêmes points, détermine naturellement les excroissances appelées tubercules ferrugineux.

La fonte grise est plus attaquable que le fer doux et que la fonte blanche, en sorte que des fragmens de la première étant incrustés dans une plaque en tôle ou en fonte blanche, on voit la formation tuberculeuse partir desdits fragmens et s'accroître en tubercules volumineux dans le liquide ; des échantillons de ces produits ont été donnés par M. Payen à M. Becquerel et au laboratoire de M. Dumas à l'École polytechnique. On sait que les fontes moulées offrent naturellement des particules de fonte grise en contact avec des parties à l'état de fonte blanche.

L'addition d'une petite quantité de chlorure de sodium hâte tellement les effets précités, qu'ils commencent à se manifester en moins d'une minute, dans une solution saturée à la fois de sel marin et de carbonate de soude,

ɔuis étendue de soixante-quinze fois son volume d'eau ıérée.

Ces réactions produisent d'abord du protoxide de fer hydraté blanchâtre, qui reste très long-temps en cet état dans les parties en contact avec le métal ou avec l'oxide qui se forme et les repousse sans cesse.

L'auteur a trouvé ainsi le protoxide blanc hydraté persistant sur les parois des vases en verre à une distance de $0^m,1$ du point où il avait pris naissance sur le fer et d'où il avait été repoussé graduellement; les portions de la traînée tuberculeuse qui recouvrait le protoxide passaient du blanc au vert brun de plus en plus foncé, puis au jaune orangé dans les couches les plus superficielles, tournées vers la masse du liquide qui les baignait de toutes parts.

L'analyse de ces oxidations tuberculeuses, recueillies sur divers fragmens de fonte, a toujours donné les trois oxides ($Fe\,O$), ($Fe\,O, Fe^2\,O^3$), (Fe^2, O^3) en diverses proportions qui, séparées du métal, se convertissent rapidement, soit à l'air, soit dans l'eau, dans les deux derniers : la proportion du sesquioxide augmente de plus en plus; enfin il s'y trouve toujours aussi du carbonate de fer et de la silice : celle-ci provenant sans doute de l'oxidation du siliciure.

Lorsque les tubercules se sont produits dans une solution contenant du sel marin, il se forme en outre du chlorure de fer. L'eau contenant 0,002 de soude pure et 0,006 de chlorure de sodium, produit des oxidations non circonscrites à leur point de départ; elles s'étendent en tout sens, sous formes vermiculaires ou très alongées;

la surface des plaques métalliques et des parois des vases, se prolongeant même isolées dans le liquide.

Sur les parties où l'oxidation s'est développée, la fonte désagrégée contient une plus forte proportion de graphite, elle est devenue noirâtre et facile à entamer.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec les analyses que M. Berthier a faites des tubercules de Grenoble et des fontes altérées par l'eau de mer ; dans la première, il se fût sans doute rencontré plus de protoxide, comme le fait remarquer ce savant, si l'on avait pu les traiter au moment même où ils venaient d'être détachés des conduites.

Aujourd'hui l'on admet généralement, comme MM. les Commissaires de l'Institut (1) et avec MM. Gaymard et Vicat à Grenoble, Herschell au Cap, Prunelle à Vichy, Junker à Poullaouen, que la formation des tubercules est due à l'oxidation de la fonte. Aux divers faits précédemment cités à l'appui, et qui montreraient l'absence des tubercules, dans toutes les conduites en autres matières où passent les eaux de Grenoble, on doit ajouter l'impossibilité d'admettre la transformation du carbonate de fer dans l'eau aérée, en protoxide et en oxide magnétique : ce qui exclut la théorie dans laquelle on avait tenté d'expliquer ces formations par les dépôts et l'altération d'un carbonate ferrugineux entraîné dans les eaux.

- Heureusement, tous les moyens qui tendent à préserver les conduites en fonte des tubercules, doivent augmenter la durée de la matière, en la faisant mieux rési-

---

(1) Voyez le rapport de MM. Becquerel et Dumas dans le *Compte rendu des séances*, n° du 6 février 1837.

er en outre aux causes ordinaires de dépérissement. C'est ainsi que peuvent être doublement utiles soit l'enduit de chaux hydraulique, indiqué par MM. Vicat et Gaymard, soit l'huile de lin litbargirée, employée avec succès par M. Juncker dans les tubes en fonte des belles machines d'Huelgoat, et rendue pénétrante à l'aide d'une forte pression.

Des commissaires de l'Institut ont pensé qu'il serait intéressant pour la science de faire quelques recherches dans la vue d'interpréter la propriété que possèdent les solutions alcalines, de garantir de toute altération le fer et la fonte, tandis qu'en y ajoutant du sel marin, même en petites proportions, la faculté préservatrice cesse aussitôt.

Ayant pris un flacon à moitié rempli d'eau distillée, dans laquelle on avait dissous $\frac{1}{100}$ de potasse, on plongea dedans une lame en fer parfaitement polie et une lame d'or ; à chacune de ces lames était fixé un fil de même métal, passant au travers du bouchon. Dix-huit mois après, le fer avait conservé son éclat, aucun tubercule ne s'était formé et tout annonçait que le métal n'avait éprouvé aucune altération appréciable.

Le fil d'or et le fil de fer furent mis en communication avec un multiplicateur à fil court ; on obtint sur-le-champ une déviation de 35°, et l'aiguille aimantée, après avoir oscillé pendant quelque temps, se fixa de nouveau à 0° ; en interrompant la communication et la rétablissant aussitôt, l'aiguille aimantée n'était plus déviée ; si on laissait le circuit ouvert pendant un quart d'heure, mais qu'on le refermât, alors l'aiguille était chassée à 25° ; après une interruption d'une demi-heure, la déviation

fut de nouveau portée à 35°. Cette expérience a été répétée un grand nombre de fois, et toujours avec le même succès. Le courant produit est donc le résultat d'une décharge semblable à celle de la bouteille de Leyde.

Ainsi, lorsque le fer est en contact avec de l'eau alcalisée, le métal prend peu à peu une charge d'électricité négative, et l'eau une charge d'électricité positive, comme s'il y avait réaction chimique entre eux. Ces deux électricités, malgré leur action attractive réciproque, restent en équilibre à la surface de contact qu'elles ne peuvent franchir : elles ne se recombinent que lorsqu'on établit la communication entre le fer et la solution, au moyen d'un fil d'or ou de platine. Il résulte de là que le fer rendu constamment négatif se trouve dans l'état le plus favorable pour ne pas se combiner avec l'oxigène de l'air qui se trouve dans la solution ; comment se fait-il qu'en ajoutant une petite quantité d'eau salée à l'eau alcalisée, on n'ait plus de décharges instantanées, mais bien un courant continu qui annonce que le fer est attaqué sans interruption ? Cet effet vient en partie de ce que les élémens du sel marin se séparent sous l'influence des états électriques du fer et de l'eau alcalisée : la réaction ainsi commencée continue ensuite.

Cette curieuse interprétation, donnée par les rapporteurs, offre une démonstration nouvelle du phénomène remarquable de la conservation des fers, fontes et aciers dans les solutions suffisamment alcalines ; elle explique comment une trop faible proportion d'alcali, ou l'intervention d'un corps étranger altérable, produit les oxidations localisées, et par suite les excroissances tuberculeuses.

La cause si inquiétante d'abord de ces productions, squ'alors inconnues, n'est donc plus douteuse aujourd'hui, et l'ordre des moyens à employer pour les prévenir se trouve clairement indiqué; une expérience en rand assez prolongée doit nous apprendre quels seront n définitive les agens qu'on devra préférer pour atteindre ce but qui intéresse vivement la prospérité de nos orges, le succès des distributions d'eau dans les villes et les irrigations, prises d'eaux, aqueducs, etc., dans les campagnes.

Nouvelles Recherches sur le Chlorure combustible de Platine;

PAR M. WILL. C. ZEISE (1).

Le chlorure combustible de platine se forme, comme j'ai fait voir dans mon mémoire latin : *de Chloride latine et alcohole vini sese invicem permutantibus*, 830, dont on trouve une traduction dans les *Annales de Poggendorff*, t. XXI, p. 497, par l'action du deutochlorure de ce métal sur l'alcool. Mes recherches analytiques sur les combinaisons de ce corps avec le chlorure potassium et celui d'ammonium me conduisaient à les considérer comme formées de 2 atomes de protochlorure

(1) Traduction par l'auteur de ce mémoire lu à la Société royale des sciences de Copenhague le 20 janvier 1837.

de platine, avec 1 atome d'étherine ($C^4 H^8$) : en bien que les quantités de platine qu'avait données l lyse du composé contenant du chlorure de potass fussent toujours plus ou moins au dessous de celles q geait cette composition, et que les proportions du bone et de l'hydrogène ne s'accordassent pas tout- avec elle, les différences ne me parurent pourtant grandes qu'il ne fût pas permis de les attribuer, la difficulté d'obtenir cette sorte de matière parfait pure, soit aux obstacles particuliers que prése quelques parties de leur analyse; et je trouvais cett nion justifiée par la circonstance que la combinais chlorure combustible avec le chlorure d'ammo (laquelle il était plus facile d'obtenir exempte d' de sel ammoniacal, que cela n'avait lieu pour l' composé à l'égard du chlorure de potassium, et do peut extraire le platine immédiatement par la con tion), avait donné constamment ce métal dans un port convenable à la composition supposée, c'est-à 56,16 pour cent; le calcul exigeant 56,35. Aussi théorie sur la composition de ce corps fut-elle ad par d'autres chimistes, et particulièrement par M. zélius, qui proposa en conséquence de le nommer rure de platine étheriné.

Mais quelques années après, M. Liebig, qui en a çant mon travail sur ce corps avait suivi ma thé cherchait à faire prévaloir une autre hypothèse, d' laquelle le chlorure combustible devait être con comme un composé d'éther, c'est-à-dire comme re mant 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxigène de que je n'avais supposé.

Le mémoire de M. Liebig, qui traite de ce sujet (1), tend à prouver que l'éther est un oxide d'un radical hypothétique nommé l'éthyle, et non pas, comme le supposent d'autres chimistes, une combinaison de l'étherine avec l'eau; et l'on ne peut douter que M. Liebig ne se soit attaché aux réflexions sur le chlorure combustible que pour voir si sa composition ne s'accorderait pas avec la théorie qu'il avait adoptée sur la constitution de l'éther et de l'alcool.

En relisant dans cette intention mon mémoire, M. Liebig crut déjà trouver dans mon propre travail des preuves que le composé de platine devait contenir de l'éther, et non pas seulement de l'étherine. J'ai moi-même, dit-il, déclaré que le sel soigneusement desséché donnait dans mes expériences de l'humidité, lorsqu'il fut exposé à un degré de chaleur qui en opérait la destruction; et il ajoute, comme sa propre observation, que l'humidité ne paraît être guère que de l'eau. Prenant ensuite partout la moyenne des quantités qu'avait données mon analyse, il trouve que les résultats s'accordent très bien avec la théorie que le composé contient de l'éther; de sorte qu'en considérant le composé comme une combinaison d'étherine, j'avais moi-même supposé mon analyse moins exacte qu'elle l'était. Enfin, il déclare que la combinaison du chlorure combustible avec le chlorure de potassium est la seule qu'on obtienne assez pure pour une analyse exacte; mais M. Liebig laisse le lecteur incertain si c'est l'expé-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. xxxi, p. 311.

du deutochlorure sur l'alcool. Ayant principalement les choses en vue, j'ai fait les expériences qui suivent.

§ III.

En échauffant dans un bain d'huile une portion de chlorure double combustible de platine et de potassium, j'avais observé que le commencement de la destruction de ce sel a lieu quand la température du bain est parvenue à 181°; de manière qu'alors les parties touchant les parois du verre prennent une teinte noire; à une température plus élevée, le sel commence à donner l'odeur du gaz chlorhydrique.

Je desséchai par conséquent 2,842 grammes du sel, soigneusement préparé, en l'exposant, dans une petite cornue tubulée, pendant un temps plus que suffisant, à un courant d'air desséché au moyen du chlorure de calcium fondu. Prenant ensuite le poids du sel, je le trouvai de 2,705 gr. Après avoir adapté au col de la cornue une alonge dont le bec était un petit tube étroit, communiquant avec un petit récipient, d'où partait un tube rempli de chlorure de calcium, auquel était enfin attaché un tube recourbé et s'engageant sous le mercure, j'opérai la destruction complète du sel, en le portant peu à peu au rouge de feu, et je fis constamment attention s'il se manifestait de l'humidité dans l'appareil, que l'on eut le soin de refroidir dans le cours de l'opération au moyen de l'éther : mais il ne me fut pas possible d'apercevoir de trace d'humidité ni dans l'alonge ni dans aucun autre endroit de l'appareil, tant que l'air atmosphérique n'y entrait pas.

Si donc M. Liebig a obtenu de l'humidité en décom-
sant le chlorure double combustible de platine et de
tassium par la chaleur, la cause en doit être, ou que le
n'avait pas été suffisamment desséché avant sa des-
iction, ou que l'air atmosphérique humide n'a pas
é parfaitement exclu de l'intérieur de l'appareil, rem-
i du gaz chlorhydrique.

§ IV.

L'expérience que je viens de citer donne pour 100
rties du sel desséché à l'air, 4,820 parties d'eau; mais
mme cette portion du sel avait été pesée à l'état de
udre, afin qu'en le traitant comme on l'a fait, on
it être certain de l'avoir privé complétement de l'eau de
istallisation, on devait s'attendre à en trouver la quan-
é un peu trop grande. Les expériences décrites dans
on mémoire cité m'avaient donné des quantités d'eau
i indiquaient 2 atomes dans le sel considéré comme
e combinaison d'étherine; d'après cela je devais avoir
tenu pour 100 parties du sel, 4,625 parties d'eau.
ioique par conséquent un plus grand nombre d'expé-
nces à cet égard ne parussent presque pas nécessaires,
n ai pourtant fait plusieurs à l'occasion des dessications
ur d'autres recherches.

A. 1,3475 gramm. de sel desséché à l'air furent placés
milieu de sable chauffé jusqu'à 115°, et laissés pendant
heures dans le vide sec; après quoi le sel pesa 1,2845
; ce qui fait pour 100 p. du sel cristallisé, 4,675 p.
eau.

B. 2,420 gr. de sel traités de la même manière, à cela près que le sable avait 165° de chaleur et que le sel ne demeura que 2 heures dans le vide, pesèrent 2,309 gr., et ce poids ne varia pas, quand le sel, placé de nouveau dans du sable chauffé à peu près au même degré, fut resté 20 heures dans le vide : nous avons ici pour 100 p. du sel cristallisé, 4,587 p. d'eau.

C. 1,794 gr. de sel en cristaux assez grands et très bien formés se sont réduits dans les mêmes circonstances, après un séjour de 2 heures dans le vide, à 1,708 gr.; et ce poids n'a pas changé par un nouveau séjour de 24 heures dans le vide sec : ici nous avons pour 100 p. de sel, 4,794 d'eau.

La moyenne de ces quantités est pour 100 p. de sel cristallisé 4,719 d'eau.

J'en conclus que le sel, formé de 2 atomes de protochlorure de platine, d'un atome de chlorure de potassium et d'un atome d'étherine, renferme à l'état de cristaux, 2 atomes d'eau, c'est-à-dire la quantité qu'en exige l'étherine pour donner de l'alcool.

§ V.

Je passe maintenant à la partie la plus importante de ces recherches; la détermination du platine, lequel fait plus de la moitié de ce composé. Présumant, comme je l'ai déjà indiqué, que la différence des quantités trouvées dans mes expériences antérieures avec celles qu'exige le calcul, tenait principalement à des corps étrangers mêlés avec le sel analysé, je me suis efforcé, dans ces nou

velles recherches, d'obtenir le produit exempt de toute matière étrangère (1).

A. 1,2845 gr. de sel anhydre, préparé avec tout le soin possible, furent mêlés avec une quantité convenable de carbonate de soude desséché. Le mélange fut chauffé jusqu'au rouge; après cela il fut traité par de l'eau chaude, jusqu'à ce qu'il ne restât traces ni d'alcali, ni de chlorure. Le platine extrait fut chauffé au rouge, et pesé après son refroidissement dans le vide sec; le poids en était de 0,680 gr., ce qui fait pour 100 p. du sel anhydre, 52,939 p. de platine.

B. Dans mon premier Mémoire sur ce sujet, j'ai mentionné qu'en brûlant le sel, on obtient toujours un peu de chlorure de platine non décomposé. Mais j'ai trouvé depuis, qu'on peut éviter cela en modérant la chaleur au commencement de l'opération et en n'ôtant le couvercle du creuset que vers la fin, pour donner ainsi au gaz combustible qui s'en dégage l'occasion d'agir suffisamment.

---

(1) En préparant ce sel pour une analyse exacte, on a principalement à éviter du chlorure de potassium en excès, du protochlorure non combustible de platine uni au chlorure de potassium, et le corps noir qui se produit en peu de temps dans une dissolution du sel dépouillé de tout acide chlorhydrique, et même dans le sel solide gardé long-temps. Pour prévenir la production de cette matière pendant l'évaporation dans le vide sec, il est bon d'ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la dissolution quand elle en est dépouillée par les cristallisations précédentes; l'acide adhérant aux cristaux lavés s'en va facilement lorsqu'on les place pendant quelque temps sous une cloche avec de la chaux. Le chlorure double non combustible (qui donne au sel une teinte rougeâtre) reste quand on traite le sel par de l'alcool. Pour exclure tout excès de chlorure de potassium, on doit réitérer très souvent la cristallisation.

En conséquence de cela, j'ai extrait le platine par la simple combustion du sel, de sorte que je n'avais qu'à le délivrer du chlorure de potassium par de l'eau, et le porter ensuite au rouge dans l'air, afin de brûler le charbon s'il en était resté. 1,535 gr. de sel anhydre ainsi traités ont donné 0,812 gr. de platine; ce qui fait pour 100 p. du sel, 52,90 p. de platine.

La moyenne de ces deux quantités de platine est pour 100 p. de chlorure double combustible de platine et de potassium, 52,919, ou à peu près 53 p. c.

Si le sel était, d'après M. Liebig, une combinaison de l'éther, et que par conséquent le poids de son atome fût de 4752,527, l'expérience aurait dû donner seulement 51,89 p. c. de platine; mais s'il est une combinaison d'étherine et que son poids atomistique soit 4640,0484, le calcul donnerait 53,15 de platine pour 100 p. du sel anhydre. Il est donc bien clair que, de ces deux théories, il faut donner la préférence à la mienne.

§ VI.

Dans mes recherches précédentes j'avais toujours, comme on peut le voir dans mon Mémoire, traité la masse obtenue par la combustion du mélange du sel et du carbonate de potasse, avec un peu d'acide nitrique. J'avais bien prévu la nécessité d'extraire auparavant toute trace de chlorure de potassium, pour éviter la perte de platine, que, sans cette précaution, aurait dû produire l'action de l'acide. Mais il ne me vint pas alors dans l'esprit que l'acide seul pût l'occasionner; ce qui paraît pourtant avoir lieu, puisqu'en essayant convenablement, par

hydrogène sulfuré, la liqueur obtenue par ce procédé, lle me donna un dépôt brun assez considérable. Aussi l'ai-je obtenu par ce procédé, en employant 2,561 gr. du sel anhydre, que 1,353 gr. de platine, ou pour 100 p. du sel, 52,831 p. de platine.

§ VII.

Afin de déterminer par la même occasion la proportion du chlore, je recueillis la liqueur dans l'expérience précédente faite avec du carbonate parfaitement pur, et après l'avoir sursaturée par l'acide nitrique, je la précipitai par le nitrate d'argent. Le chlorure d'argent que fournirent ces 2,561 gr. du sel anhydre, pesait à l'état fondu 2,973 gr.; ce qui fait pour 100 p. du sel.

Chlore.......... 28,6393

Selon la théorie de M. Liebig, je n'aurais dû avoir que 17,933 p. c. de chlore. Selon la composition, au contraire, adoptée par moi, le calcul donne pour 100 parties du sel anhydre 28,6193 p. de chlore.

§ VIII.

Pour avoir aussi le poids du chlorure de potassium, je pesai, dans deux expériences, le résidu qu'avait laissé le sel brûlé. La soustraction du poids du platine devait donner celui de chlorure. Mais il faut éviter, dans cette espèce d'expérience, une chaleur trop forte, afin de ne pas vaporiser de chlorure de potassium. Les 1,535 gr. du sel anhydre ont donné 1,122 gr. de résidu; ce qui fait pour 100 p. du sel, 73,095 p.

Dans la seconde expérience, faite en modérant mieux la chaleur, le poids du résidu de 1,708 gr. de sel anhydre a été 1,251 gr.; ce qui fait pour 100 p. de sel, 73,2435. Si l'opinion de M. Liebig, sur la composition de ce sel, était juste, le poids du résidu serait 71,51 pour 100 p. du sel. Calculé d'après la composition admise par moi, au contraire, le résidu de 100 p. du sel anhydre devait peser 73,255, c'est-à-dire presque tout-à-fait ce que donnait l'expérience.

En ôtant du poids du résidu, pour 100 parties de sel, les 52,90 parties de platine que donne l'expérience citée plus haut (paragraphe 5), nous n'aurons pour le chlorure de potassium dans 100 parties du sel, que 20,195. Le calcul donne, dans l'hypothèse que le sel ne contient que de l'étherine, 20,1 p. c. de ce chlorure.

La moyenne des quantités de platine trouvées par l'expérience (52,919), ajoutée à la somme des quantités de chlorure de potassium et du chlore nécessaire pour former avec la quantité de platine trouvée, le protochlorure, c'est-à-dire 20,195 + 19,0, font 92,114; et nous avons donc, pour la partie du sel, qui doit être ou de l'éther ou de l'étherine, 7,886. Mais dans l'hypothèse que c'est de l'éther, le calcul donne cette différence égal à 9,85; et dans l'hypothèse qu'il ne consiste qu'en étherine, il sera égal à 7,6758.

§ IX.

Il était donc inutile de chercher le rapport du carbone et celui de l'hydrogène, pour prouver la prépondérance de la théorie qui admet de l'étherine dans le chlorure

ombustible, à celle qui y suppose de l'éther. Mais pour ompléter l'analyse de ce corps dans son état de pureté arfaite, j'ai encore répété l'expérience sur la quantité e ces deux élémens.

Dans mon travail antérieur j'avais souvent été gêné en brûlant le corps au moyen d'oxide de cuivre, par la production de plus ou moins d'un gaz inflammable, lequel contribuait à rendre le rapport du carbone moins sûr; et le gaz acide carbonique fut, dans ces expériences, toujours calculé d'après son volume. Dans les expériences que je vais décrire, cet acide gazeux a toujours été absorbé directement par une dissolution de potasse; et en faisant la combustion très lentement avec l'oxide employé dans un très grand rapport, j'ai tout-à-fait évité la production du gaz inflammable (1).

En tenant une partie convenable de la portion antérieure de l'oxide à une température au dessous du rouge naissant, j'ai évité si bien le dégagement du chlore ou de l'acide chlorhydrique, que l'eau produite par la combus-

(1) Pour avoir le triple avantage de pouvoir m'assurer facilement avant l'expérience que les jointures de l'appareil sont bien fermées, le pouvoir opérer complétement l'expulsion du gaz acide carbonique de l'appareil après l'expérience en donnant lieu à un courant d'air atmosphérique par le tube coupé postérieurement, et enfin de pouvoir recueillir dans le cours de l'opération le gaz qui se serait dégagé, je me sers d'un cylindre plongé dans du mercure d'un autre cylindre, et communiquant d'un côté avec l'appareil, et de l'autre côté avec un tube courbé et s'engageant sous le mercure sur lequel on veut recueillir le gaz dégagé. En fermant ce tube à l'aide d'un bouchon de liége, je peux élever le cylindre plongé dans le mercure, et en ouvrant le tube, je peux faire descendre le cylindre pour pouvoir, en l'élevant de nouveau, réitérer le passage de l'air par l'appareil.

tion ne changea pas du tout le papier de tournesol. du reste, pris toutes les précautions nécessaires p détermination exacte de l'eau formée, et par consé je n'ai pas fait usage d'un bouchon dans l'ouvertu tube; mais celui-ci a été tiré par devant, recou adapté seulement, à l'aide de caoutchouc, au portant du chlorure de calcium.

§ X.

A. 2,052 gr. de chlorure double combustible de tine et de potassium anhydre, brûlés à la manière quée par l'oxide de cuivre, ont donné 0,47 gr. d' carbonique et 0,193 gr. d'eau; ce qui fait pour 1 du sel :

Carbone.........	6,3333
Hydrogène.......	1,0445

B. 2,237 gr. de sel anhydre ont donné 0,52 d'acide carbonique et 0,221 gr. d'eau; ce qui fait 100 p. du sel :

Carbone.........	6,4647
Hydrogène.......	1,0971

Les moyennes de ces deux expériences sont pou p. du sel :

Carbone.........	6,4000
Hydrogène.......	1,0708

Le calcul donne pour 100 p. du sel, considéré co une combinaison d'étherine :

Carbone.........	6,5892
Hydrogène.......	1,0758

§ XI.

résumant les résultats de cette analyse, nous avons
100 p. du sel, privé d'eau :

Platine.........	52,9190
Potassium.......	10,6100
Chlore.........	28,6400
Carbone........	6,4000
Hydrogène......	1,0708
	99,6398

erte n'est donc pas de $\frac{1}{2}$ pour cent.

admettant que le chlorure double combustible de
ne et de potassium privé de l'eau de cristallisation
rmé de

2 at.	platine.........	2466,5200
1	potassium.......	489,9160
6	chlore.........	1327,9500
4	carbone........	305,7440
8	hydrogène......	49,9180

cul donne pour 100 p. du sel :

Platine.........	53,1572
Potassium......	10,5584
Chlore.........	28,6193
Carbone.......	6,5892
Hydrogène......	1,0758

st donc bien sûr maintenant que les proportions
'avais admises pour cette combinaison s'y trouvent
ment, et ainsi on ne peut douter que le sel cristal-

lisé ne contienne 2 atomes d'eau, ou la proportion qu'il en faut pour la conversion de l'étherine en alcool.

§ XII.

Quant à la constitution chimique du chlorure combustible isolé, on peut très bien, comme je l'ai déjà indiqué, la considérer comme une combinaison de 2 atomes de protochlorure de platine avec 1 atome d'étherine, analogue aux acides sulfovinique, xanthique et d'autres composés d'un oxacide, ou d'une combinaison correspondante du premier ordre, avec de l'éther, de l'étherine ou un autre composé de carbone, d'hydrogène et d'oxigène ou seulement de carbone et d'hydrogène.

En effet la nature de l'acide xanthique prouve, comme je l'ai fait voir dans un autre mémoire, que l'acide sulfurique de l'acide sulfovinique peut être remplacé par le sulfure de carbone, et les acides sulfonaphtalique et sulfobenzénique présentent des composés dans lesquels l'éther est remplacé par une combinaison ne renfermant que du carbone et de l'hydrogène. Il est en quelque sorte plus anormal que l'éther donne une combinaison avec le sulfure de carbone, que de trouver l'étherine combinée avec le protochlorure de platine, puisque le composé de chlorure d'hydrogène avec l'étherine, ou l'éther chlorhydrique, peut être considéré comme correspondant à la combinaison d'un atome de protochlorure de platine avec 1 atome d'étherine, laquelle doit être admise dans les composés formés par le protochlorure combustible avec le chlorure de potassium ou un autre chlorure basique; car en présentant un sulfovinate comme un compo

d'une combinaison d'un atome d'acide sulfurique atome d'éther, plus un composé d'un atome de avec un atome d'une base oxidée, on peut sans vec la même raison considérer les combinaisons rure combustible, comme formées d'un composé d'un atome de protochlorure de platine avec un 'étherine, plus d'un atome de protochlorure de avec un atome du chlorure basique. Il est re- ble à ce sujet, que le chlorure de platine com- (comme je l'ai fait voir dans un mémoire précé- , forme aussi des combinaisons avec 1 atome d'am- ie à la manière des fluorures de bore et de sili-

§ XIII.

nes recherches antérieures je ne fis que peu d'at- aux phénomènes qui indiquent la manière dont eutochlorure de platine sur l'alcool, en formant ure combustible. Cependant je cherchai dans la distillée, obtenue dans la préparation de ce ntre autres produits, de l'éther chlorhydrique, surpris de n'en pouvoir trouver des traces bien s, quoique sa production par l'acide chlorhydri- i se forme en grande quantité dans cette opéra- et l'alcool, fût très probable; mais en essayant is une portion de cette liqueur préalablement lée d'acide chlorhydrique au moyen de chaux et

---

ns les Mémoires physiques et mathématiques de la Société s Sciences de Copenhague, vol. v, et dans les Annales de ...f, vol. xxi.

rectifiée plusieurs fois tant seule qu'avec du chlorure de calcium, je la trouvai si riche en éther chlorhydrique, qu'il se séparait en abondance sur la surface de la liqueur mêlée avec de l'eau : il s'enflammait facilement et brûlait avec une flamme verte très intense.

Mais l'odeur indiquait en outre de l'aldehyde dans cette liqueur, et la présence de ce corps fut constatée complétement. En effet, en faisant digérer cette liqueur, mêlée d'un peu d'ammoniaque, avec une dissolution de nitrate d'argent, il se manifesta en abondance de l'argent métallique enduisant partout le verre : elle produisait aussi sur-le-champ, avec l'acide sulfurique concentré, une couleur brune, et avec une dissolution de potasse caustique, une couleur jaune foncé.

Pour reconnaître s'il se trouvait d'autres produits dans cette liqueur, j'en fis évaporer une portion, jusqu'à siccité, après l'avoir neutralisée par de la chaux, et j'examinai le résidu en l'échauffant dans une cornue; mais il ne se manifesta rien qui indiquât la destruction d'un corps organique. La même chose eut lieu, lorsque la liqueur eut été neutralisée par l'hydrate d'oxide de plomb. Une troisième portion, neutralisée par de la chaux, fut précipitée par du sulfate d'argent; le résidu résultant de l'évaporation de la liqueur filtrée fut examiné, mais ce n'était que du sulfate de chaux.

Les produits volatils de l'action du deutochlorure de platine sur l'alcool ne sont donc, à ce qu'il paraît, que de l'acide chlorhydrique et de l'aldehyde; le premier, en agissant sur l'alcool en excès, forme l'éther chlorhydrique.

La liqueur qui reste dans la cornue, après la prépara-

ion du chlorure combustible renferme, outre ce corps, mêlé avec de l'acide chlorhydrique et un peu de proto-chlorure de platine ordinaire dissous par l'acide, plus ou moins d'une substance qui est la cause principale pour laquelle on ne peut retirer directement de cette liqueur le chlorure combustible que très difficilement. C'est pourquoi il faut avoir recours à la combinaison qu'il forme avec le chlorure de potassium ou celui d'ammonium, d'où on peut l'extraire (comme je l'ai montré dans mon Mémoire précédent) au moyen du deutochlorure de platine. Mais ce corps est obtenu dans des proportions très variables, d'après des circonstances différentes ; il s'en forme, par exemple, beaucoup moins en employant de l'alcool étendu qu'en se servant de l'alcool absolu ; et si la distillation est continuée jusqu'à ce que le résidu ait pris la consistance d'un sirop, on en obtient beaucoup plus que lorsqu'on arrête la distillation avant ce terme ; de sorte qu'il paraît probable que cette matière provient de la destruction du chlorure combustible déjà formé, ou du moins que sa formation ne dépend pas de celle de ce corps.

§ XIV.

En admettant par conséquent qu'il ne se forme par action du deutochlorure de platine sur l'alcool, que du chlorure combustible de platine, de l'acide chlorhydrique et de l'aldehyde, comment se fait donc cette action ?

Le deutochlorure de platine est *Pt*, Cl^4 ; l'alcool peut être considéré comme une combinaison d'un atome d'étherine $C^4 H^8$, avec 2 atomes d'eau ; le chlorure combustible de platine se compose de deux atomes de proto-

chlorure de platine et d'un atome d'étherine, et l'aldehyde peut être représentée comme une combinaison d'un atome d'étherine avec deux atomes d'oxigène. D'après ces données, l'explication la plus probable de ce procédé sera : quatre atomes de chlore de deux atomes de deutochlorure de platine, s'unissant avec quatre atomes d'hydrogène de deux atomes d'eau appartenant à un atome d'alcool, forment de l'acide chlorhydrique: les deux atomes d'oxigène dégagés se combinent avec un atome d'étherine appartenant à un autre atome d'alcool, en en dégageant deux atomes d'eau et en formant ainsi de l'aldehyde ; enfin le protochlorure de platine, produit par la perte de chlore du deutochlorure, s'unit avec l'étherine, dégagée d'un atome d'alcool par la décomposition de l'eau qui en faisait partie, et compose le chlorure combustible.

La seule chose qui, au premier abord, paraisse choquer un peu dans cette théorie, c'est la supposition que l'oxigène soit capable de dégager l'eau de l'alcool; mais en réfléchissant à la formation de l'aldehyde, au moyen de l'alcool, d'hyperoxide de manganèse et d'acide sulfurique, on doit adopter la même hypothèse, du moins en considérant l'alcool comme formé d'étherine et d'eau: car autrement on devrait concevoir que l'oxigène céderait de l'hydrogène à l'oxigène, ce qui serait absurde; encore il faut observer qu'en désapprouvant le mode d'action proposé il faudrait concevoir que le protochlorure de platine dégageât l'eau de l'un des atomes d'alcool, ce qui paraît moins probable. Quant à la production de l'éther chlorhydrique, l'on voit facilement qu'elle doit être attribuée à une action indépendante des autres, et

u'elle dérive simplement de la circonstance qu'on ne eut pas distiller un mélange d'acide chlorhydrique et 'alcool sans en former.

Si l'on veut considérer l'alcool comme formé de l'oxide 'éthyle ou de l'éther et de l'eau, on peut admettre que s quatre atomes de chlore s'unissent aux quatre atomes 'hydrogène appartenant à deux atomes d'éther, et que un des atomes d'étherine, ainsi dégagé, se combine avec protochlorure de platine, tandis que l'autre atome l'étherine s'empare des deux atomes d'oxigène de l'éther lécomposé, en formant de l'aldehyde.

Je profite enfin de cette occasion pour annoncer que le deutochlorure d'or ne m'a pas donné, avec l'alcool, une combinaison analogue au chlorure combustible de platine.

Observations sur la Décomposition des Sulfates Métalliques par le Carbone;

PAR M. GAY-LUSSAC.

Le but principal de ces observations est de montrer que les produits de la décomposition des sulfates métalliques par le carbone peuvent beaucoup varier avec la température, et qu'il est nécessaire d'avoir égard à cette circonstance dans les opérations chimiques et métallurgiques.

Les sulfates que j'ai pris comme exemples de décomposition ont été préalablement desséchés autant que pos-

sible ; le carbone qui a servi à les décomposer était
noir de fumée calciné. L'acide sulfureux qui s'est o
nairement dégagé avec l'acide carbonique, en a été
paré au moyen de l'oxide de manganèse, d'après le p
cédé indiqué dans ce volume, page 333.

Sulfate de zinc. — Ce sel, mêlé avec du carbon
excès, a été chauffé, dans un tube de verre, à la tem
rature du rouge sombre, que l'on a eu soin de maint
constante pendant toute la durée de l'opération. I
un gramme de sulfate de zinc, on a obtenu, à la tem
rature ordinaire, à peu près 212 centimètres cubes
mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique,
lequel les deux gaz étaient sensiblement entre eux
le rapport de 2 à 1. Le résidu, dans le tube de ve
traité par l'acide hydrochlorique, n'a pas fait la moi
effervescence, et a exhalé à peine l'odeur d'hydrogène
furé ; ce n'était qu'un mélange de carbone et d'oxid
zinc sans métal ni sulfure. En admettant, d'après ce
sultat, que l'acide sulfurique seul a été décomposé
cédé au carbone le tiers de son oxigène pour forme
l'acide carbonique ; en supposant de plus que l'oxi
produit sensiblement son volume d'acide sulfureux,
aurait dû avoir pour 1 gramme de sulfate de zinc, à
$0^m,76$, un volume gazeux de 208,6 centimètres cu
composé de 2 d'acide sulfureux et 1 d'acide carboniq
et c'est bien à peu près ce qu'a donné l'expérience.

En employant, pour la décomposition du sulfate
zinc, une quantité de carbone plus petite, suffisante
lement pour convertir l'acide sulfurique du sulfate
acide sulfureux, et moindre encore, les produits ont
core été les mêmes.

Ce résultat explique pourquoi, dans le traitement métallurgique du sulfure de zinc, après le grillage qui en réduit une partie en sulfate, on ajoute de la poussière de charbon. En parlant de cette opération dans sa *Chimie appliquée aux arts*, IV, 74, M. Dumas dit : « trop de carbone convertit le sulfate de zinc en sulfure; peu, en oxide de zinc; » mais on vient de voir que cela n'est pas exact, au moins dans les circonstances où j'ai opéré.

Maintenant, si au lieu de tenir au rouge sombre le mélange de sulfate de zinc et de carbone, on le porte brusquement au rouge blanc, dans une petite cornue de porcelaine, les résultats seront entièrement différens de ceux obtenus au rouge obscur. Il se dégage bien de l'acide sulfureux au moment où la chaleur commence à pénétrer le mélange; mais le dégagement cesse bientôt et on recueille seulement alors de l'oxide de carbone mêlé d'un peu d'acide carbonique : le résidu n'est plus de l'oxide de zinc, mais bien du sulfure. C'est aussi ce produit qu'a obtenu M. Berthier, parce qu'il a soumis immédiatement le mélange de sulfate de zinc et de carbone à une température élevée. (*Traité des essais*, II, 571.)

Ainsi, le même mélange de sulfate de zinc et de carbone peut donner trois produits différens, d'après la manière dont la chaleur est administrée :

Premièrement, de l'oxide de zinc, si la température ne dépasse pas le rouge obscur;

Secondement, du zinc métallique, si, après avoir obtenu l'oxide, on élève la chaleur au rouge cerise;

Troisièmement, du sulfure de zinc, si, tout d'abord, on porte brusquement la température au rouge blanc.

On sentira donc facilement, d'après cet exemple, com-

bien il importe, dans des cas semblables, de porter une attention particulière à l'influence de la température; surtout de ne l'élever que graduellement et de la maintenir constante, dès l'instant qu'apparaît un produit jusqu'à l'époque où il cesse de se montrer.

M. Berthier conseille, comme meilleur procédé pour obtenir le sulfure de zinc, de chauffer à la chaleur blanche du sulfate anhydre, avec un petit excès de charbon en poudre, dans un creuset nu. Mais je crois qu'il est préférable de décomposer le sulfate de zinc par le soufre. L'opération faite dans une cornue de grès, au rouge obscur d'abord, puis à une température plus élevée, donne beaucoup d'acide sulfureux qu'on peut utiliser; le résidu de sulfure de zinc ne retient qu'un peu de sulfate qu'on achève de détruire par une nouvelle distillation avec du soufre, ou qu'on sépare par quelques lotions à l'eau bouillante. On peut encore préparer le sulfure de zinc en distillant un mélange d'oxide de zinc et de soufre.

Sulfate de protoxide de fer. — La décomposition par le carbone s'en est faite à une température modérée. Il s'est dégagé un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique dans lequel le premier a dominé pendant tout la durée de l'expérience. Le rapport moyen des deux acides a été de 78 à 22. Il n'est resté que de l'oxide rouge de fer, sans la moindre trace de sulfure. D'après ce dernier résultat, le rapport des deux acides eût dû être de 80 à 20, en supposant nulle la contraction de l'oxigène dans l'acide sulfureux. Le petit excès d'acide carbonique tient probablement à ce que le sulfate de fer était légèrement suroxidé.

Sulfate de manganèse. — Ce sel demande pour être décomposé par le carbone une température plus élevée

ue les deux sels précédens. Il s'est dégagé, dans tout le ours de l'opération, plus d'acide carbonique que d'acide ulfureux, environ deux à trois fois davantage (1). Le résidu devait conséquemment retenir du soufre, et en effet l a produit une vive effervescence d'hydrogène sulfuré vec l'acide hydrochlorique : c'était un mélange d'oxide e manganèse et de sulfure, ou peut-être un oxisulfure.

Sulfate de magnésie. — Le carbone ne décompose e sel qu'au rouge cerise. L'acide sulfureux s'est trouvé nviron en volume double de l'acide carbonique. Le résidu était de la magnésie pure. Il s'est dégagé un peu de oufre, surtout au commencement de l'opération. On ait qu'en chauffant du sulfate de magnésie dans un creuset brasqué, à une température très élevée, M. Berthier a btenu environ 10 pour 100 de sulfure de magnesium mêlé avec de la magnésie.

Sulfate de nickel. — Exposé au rouge obscur avec lu carbone, ce sel a donné un mélange à volumes à peu rès égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Le ésidu était du nickel métallique avec une très petite uantité de sulfure.

Sulfate de plomb. — Chauffé avec du carbone en excès, au rouge sombre, ce sel n'a donné que de l'acide carbonique, sans la moindre trace d'acide sulfureux. Le plomb retient conséquemment tout le soufre et forme ainsi un monosulfure parfaitement neutre. Ce résultat est remarquable, en ce qu'il établit une nouvelle analogie entre le plomb et les métaux alcalins.

---

(1) Il s'est dégagé dans cette expérience et dans quelques autres un peu d'oxide de carbone; mais on l'a confondu avec l'acide carbonique, en prenant la moitié de son volume.

Quelle que soit la proportion du carbone, par rapport au sulfate de plomb, le résultat reste le même, pourvu que la température reste aussi la même ; le sulfate se transforme toujours en monosulfure. Prenons pour exemple un équivalent de sulfate de plomb et un équivalent de carbone. A la température minimum de décomposition, il se formera un demi-équivalent de sulfure de plomb, et il restera inattaqué un demi-équivalent de sulfate. La température étant alors portée plus haut, le sulfate et le sulfure réagiront l'un sur l'autre, il se dégagera un équivalent d'acide sulfureux et on obtiendra un équivalent de plomb métallique.

Il y a donc encore ici deux actions bien distinctes qu'il ne faut pas confondre : l'action du carbone sur le sulfate de plomb qui produit du sulfure de plomb, avec dégagement d'acide carbonique seulement, et celle du sulfure sur le sulfate qui n'a lieu qu'à une température plus élevée, et dont le résultat est du plomb et de l'acide sulfureux.

Prenons pour second exemple un équivalent de sulfate de plomb et un demi-équivalent de carbone. A la température minimum de décomposition, il se produira un quart d'équivalent de sulfure de plomb, et il restera trois quarts d'équivalent de sulfate. En élevant la température, le sulfate et le sulfure réagiront; tout le soufre se dégagera à l'état d'acide sulfureux et il restera de l'oxide de plomb.

Sulfate de cuivre. — Chauffé au rouge très obscur, avec un excès de carbone, ce sel a donné un mélange de volumes égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique, exactement égal au volume théorique de ces deux gaz. Le résidu, abstraction du carbone en

xcès, était du cuivre métallique, sans la moindre trace le sulfure.

En répétant la même expérience, mais à une tempéature élevée, les résultats sont différens; les gaz se dé;agent tumultueusement, et l'acide carbonique prédonine dans le mélange : aussi le résidu est-il sulfuré. 1. Berthier (11, 407,) dit que le cuivre reste à l'état de rotosulfure; cela est possible, mais n'est pas absolunent nécessaire, d'après les résultats qui précèdent.

Peut-être ne sera-t-il pas sans intérêt de nous arrêter n instant sur cette différence de résultats qu'amènent ne chaleur modérée et une chaleur plus intense : preons pour exemple la décomposition du sulfate de uivre.

Si la chaleur se propageait rapidement dans le mélange de sulfate de cuivre et de carbone, il paraîtrait inifférent de les chauffer modérément ou fortement; le ésultat serait le même. Pour arriver en effet à une chaeur intense, il faut passer par une chaleur plus faible, elle qui a donné du cuivre métallique et volumes gaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique; conséuemment, le mélange de sulfate de cuivre et de carbone tant intime, la réaction serait complétée en un instant; out le soufre se serait dégagé sous forme d'acide sulfueux, et une chaleur plus intense ne trouverait plus rien produire. Mais comme la chaleur, quoique intense, ne énètre que lentement le mélange et successivement 'une couche à l'autre, il arrive que la première couche, 1 plus extérieure, est décomposée, que les suivantes ne sont pas encore. Quand la seconde couche arrive à la empérature de décomposition, la première l'a déjà outreassée; le gaz sulfureux que produit la seconde, rencon-

trant du cuivre métallique et du carbone à une température plus élevée, se décompose par la double affinité du soufre pour le cuivre et de l'oxigène pour le carbone; le sulfate se décompose ainsi successivement de couche en couche et passe à l'état de sulfure ou de sous-sulfure. Mais une condition essentielle pour obtenir ce résultat, c'est de chauffer brusquement et fortement le mélange pour ne pas lui donner le temps de perdre son soufre à l'état d'acide sulfureux : ce qui arriverait infailliblement, s'il était quelque temps à la température qui décompose l'acide sulfurique, mais non l'acide sulfureux (1).

Quand, au contraire, il y a une forte affinité entre l'acide sulfurique et l'oxide, comme pour les sulfates alcalins, les deux températures qui décomposent, l'une l'acide sulfurique, l'autre l'acide sulfureux, se confondent, et l'on obtient immédiatement un oxisulfure, si la température ne dépasse pas le rouge blanc, ou un monosulfure, si elle est portée au blanc.

Sulfate d'argent. — Se décompose au rouge très sombre. Les gaz qui se dégagent du commencement à la fin de l'opération sont un mélange à volumes égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Le résidu est conséquemment de l'argent métallique.

Sulfate de mercure. — La décomposition s'en fait plus facilement peut-être que celle du sulfate d'argent. L'acide sulfureux et l'acide carbonique sont restés constamment à volumes égaux. Le mercure a été réduit.

---

(1) C'est ce qui explique l'observation de M. Berthier (*Annales de Chimie et de Physique*, XXII, 238) que le sulfate de zinc, en se changeant en sulfure dans un creuset au moyen du carbone, éprouve une perte considérable. Elle pourrait même être totale.

On voit, par ce petit nombre d'observations, de quelle aportance il est dans les opérations chimiques qui peuent donner des résultats différens à des températures légales, de graduer l'action de la chaleur et de la maintenir constante au degré qui produit un effet, jusqu'à ce ue cet effet soit épuisé. Sans cette précaution, on arrive des résultats confus qui ne permettent pas d'en faire les applications sûres.

La décomposition des sulfates par l'hydrogène conduisit, en faisant varier la température, à des résultats tout-fait analogues : je m'en suis assuré en expérimentant ur quelques sulfates.

---

etre de M. J. Persoz à l'Académie des Sciences le 16 mars 1837.

Dans la note que j'ai eu l'honneur de lire à l'Académie, le 31 octobre 1836, je lui annonçais que je m'occupais à étudier la densité des corps organiques, afin de hercher à en connaître la constitution moléculaire. yant dès lors obtenu quelques résultats intéressans, je rends aujourd'hui la liberté de communiquer à l'Académie ceux auxquels je suis parvenu, en étudiant sous point de vue l'acide acétique concentré qui, comme I. Mollerat nous l'a fait voir le premier, jouit de la ngulière propriété d'augmenter de densité par des additions successives d'eau, jusqu'à une certaine limite, au là de laquelle l'addition d'une nouvelle quantité d'eau fait plus que diminuer la pesanteur spécifique de cet ide. Cette observation curieuse attira bientôt l'atten-

tion de M. Berzélius, et ce célèbre chimiste, calculant la composition atomique de l'acide acétique, au maximum de concentration, et celle de ce même acide au maximum de densité, trouva que le premier de ces acides dont la densité est égale à 1,0630, pouvait être représenté par $(C^4 H^6 O^3 + H^2 O) = \bar{A}\,\underline{\dot{H}}$, et que le second dont la densité = 1,0791, devait l'être par $\bar{A}\,3\,\underline{\dot{H}}$. Cette quantité d'eau multiple fit judicieusement penser à M. Berzélius que l'acide acétique formait avec l'eau une véritable combinaison : fait duquel il crut pouvoir se servir pour expliquer la condensation des élémens et le changement survenu dans la densité. Pour apprécier la justesse de cette hypothèse, il fallait s'assurer d'abord du maximum de densité de l'acide acétique concentré. Je pouvais espérer le trouver par le calcul, en suivant la marche que j'avais adoptée pour établir le maximum de densité d'un très grand nombre de corps dont j'ai enseigné les noms dans la note citée plus haut.

Mais en effectuant les opérations suivantes :

$$\frac{756}{70 \times 12} \text{ poids at. de l'acide acétiq.} = \frac{0,900}{0,8003} = 1,123,$$

je trouvai pour densité de l'acide acétique 1,12, nombre très éloigné de 1,063, que nous lui connaissons, d'après les expériences de M. Mollerat. Convaincu néanmoins que le premier chiffre devait être l'expression de la vérité, je procédai, par de nouvelles expériences, à la détermination de la densité de l'acide acétique, afin de voir si, par des variations peu sensibles de température, il ne se manifesterait pas de changemens notables dans la densité de ce corps : ce qui viendrait expliquer les ano-

[redacted]

lies que présentent les différentes densités de l'acide tique.

Je passerai sous silence les précautions et soins que lamèrent de pareilles expériences, et me bornerai à porter les résultats des pesées faites sur de l'acide tique concentré et très pur, en me servant à cet effet in flacon à densité, par M. Collardeau.

'oids du flacon plein d'acide acétique liquide. 53,140
'oids du flacon plein d'acide acétique solide.. 54,600
'oids du même flacon plein d'eau 50,333
'oids du flacon vide.................... 7,70

La température était pour l'eau et l'acide liquide 13° C., et pour l'acide solide 8°,5 C. En retranchant poids du flacon du produit de chaque pesée, j'obtins ur différences des nombres qui sont entre eux, 1 : 1,065 pour l'acide liquide, :: 1 : 1,100 pour cide solide. Conséquemment, ce corps avait éprouvé e forte contraction en passant de l'état liquide à l'état lide.

Il n'était guère possible que, par expérience, on pût river plus près du chiffre fourni par le calcul, puisque ur prendre la densité de l'acide acétique à l'état solide, fallait l'introduire liquide dans le flacon, l'y conden-r, puis remplir, par une nouvelle quantité d'acide, space devenu vide, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le con fût, aussi complétement que cela était possible, mpli d'acide solidifié. Si l'on tient compte en outre de tendance qu'a l'acide acétique à se combiner à l'eau, comprendra qu'il n'y a pas eu moyen de le manier contact de l'air, qui est toujours plus ou moins hu-de, sans que sa densité n'en éprouve une diminution. Si l'acide acétique, en passant à l'état solide, offre un

caractère opposé à celui de l'eau, en ce sens qu'au lieu de se dilater il se contracte, il présente cependant avec ce liquide, et à un haut degré, un phénomène étrange, qui est commun à un assez grand nombre de corps : celui d'éprouver des contractions ou des dilatations brusques, dans des points voisins de leur liquéfaction. Ce qui distingue, à mon avis, ces contractions et dilatations, des dilatations ordinaires des corps, c'est qu'elles se font en dehors des lois des dilatations linaires, établies par les physiciens. Or, si je ne m'abuse, il me semble que c'est dans l'étude des lois de ces dilatations brusques que l'on trouvera l'explication des observations qu'on a faites sur l'élévation ou l'abaissement de l'échelle thermométrique, au point de fusion ou de solidification de certains corps.

Des expériences, non encore terminées, m'autorisent aussi à croire que la dilatation linéaire des corps en général, ainsi que leur pouvoir réfringent, est en rapport simple avec le nombre des molécules qui constituent l'atome des chimistes, et que j'envisage, moi, comme groupe moléculaire. La chaleur latente des vapeurs me paraîtrait au contraire en relation simple avec les groupes moléculaires, et indépendante du nombre des molécules qui les constituent.

Après avoir établi, par le calcul et par expérience, le maximum de densité de l'acide acétique, et avoir fait ainsi disparaître à nos yeux l'anomalie que présentaient les densités de ses combinaisons avec l'eau, j'étais encore désireux de voir, par expérience, si en effet, comme l'avait annoncé M. Berzélius, il y avait combinaison, lorsque deux atomes d'eau s'ajoutaient à l'acide acétique le plus concentré, de manière à former l'acide $\bar{A}\ 3\ \dot{H}$, et dont $D = 1,0791$.

Pour résoudre cette question, je devais étudier la ten-
ance de l'acide acétique pour l'eau, celle-ci étant déjà
n combinaison avec un corps qui fût analogue à l'acide
cétique. Or, ce dernier ayant la forme moléculaire de
ertains sulfates et nitrates ; en un mot, celle de beau-
oup de composés salins, il ne me restait plus qu'à étu-
lier ce qui se passerait, lorsqu'on viendrait ajouter à une
lissolution saline, de l'acide acétique le plus concen-
ré (1). Trois cas possibles devaient être prévus :

1° Le sel en dissolution, jouant le rôle de base par
rapport à l'eau, le tout devait être basique en présence
le l'acide acétique, et par conséquent s'y combiner sans
phénomènes apparens.

2° Le sel en dissolution, jouant au contraire le rôle
l'acide, mais plus puissant que l'acide acétique, il ne
levait encore rien se passer qui fût apparent.

3° Le sel en dissolution, jouant le rôle d'acide, mais
moins puissant que l'acide acétique, devait évidemment
être déplacé par cet acide, jouant, par rapport à l'eau, le
rôle d'acide plus puissant.

Voyons si l'expérience est venue à l'appui de ces pré-
isions. On connaît parfaitement le rôle basique des sul-
ates potassique et sodique, ainsi que celui des combinai-
ons haloïdes du potassium et du sodium ; conséquem-
ment ces combinaisons en dissolution dans l'eau, ne
ouvaient en être déplacées par l'acide acétique.

C'est en effet ce que nous avons observé ; car dans

---

(1) Rappelons ici, pour être mieux compris, que nous n'envisageons
solubilité d'un sel que comme une véritable combinaison dans la-
uelle le sel peut se comporter par rapport à l'eau de deux manières
différentes, soit comme acide, soit comme base.

aucun cas nous n'avons pu obtenir le déplacement d'un de ces sels par ce dernier acide.

Le plus grand nombre des nitrates se dissolvent dans l'eau, en s'y comportant comme des acides; mais étant plus puissans que l'acide acétique, ils ne peuvent encore en être déplacés.

On devait admettre que les sulfates uranique, ferrique, ferreux, cobaltique, nickelique, zincique, manganeux, manganique, cuivrique, cérique, ytrique, aluminique, glucinique et magnésique, se combineraient à l'eau en jouant le rôle d'acide, puisque, comme base, on peut substituer à l'eau le sulfate potassique. Nous avons vu aussi que le biarséniate et le biphosphate calcique, ne se dissolvaient dans l'eau qu'en y jouant le rôle d'acide; si donc ces différens acides se trouvaient moins puissans que l'acide acétique, ils devaient être déplacés; et c'est en effet ce qui a eu lieu : car toutes les fois qu'on a ajouté à l'une ou à l'autre de ces dissolutions mentionnées, de l'acide acétique concentré en quantité convenable, le sel en a toujours été complétement précipité; et je dois dire qu'il est peu de séparations chimiques aussi nettes que celles-là. Si, maintenant, aux nitrates zincique, nickelique, cobaltique et uranique, qui ne sont point déplacés par l'acide acétique, on ajoute du sulfate potassique ou sodique, une double décomposition s'opère, et les oxides se trouvent précipités à l'état de sulfates.

D'après ces résultats, nous ne pouvons douter que l'acide acétique ne forme, comme l'avait pensé M. Berzélius, une combinaison avec l'eau, puisqu'il peut même enlever ce dernier corps, lorsque celui-ci se trouve engagé dans une combinaison.

C'est peut-être ici le cas de faire remarquer qu'il faut

toute nécessité considérer la solution d'un sel dans
u comme une combinaison : car autrement tous les
s que je viens de signaler seraient inexplicables, et
une théorie ne pourrait en rendre compte. On ne
rait jamais pourquoi, par exemple, le sulfate alumi-
ue étant soluble, l'acétate l'étant également, l'acide
tique et l'acide sulfurique pouvant exister simulta-
nent en dissolution, il y a néanmoins une circonstance
le sulfate aluminique est précipité.

J'ai de même examiné l'action de l'acide acétique sur
sels de tous genres, et j'ai étudié sur les mêmes sels
tion des acides citrique, tartrique, racémique, oxali-
e, etc., qui, ainsi que l'acide acétique, ont une com-
ition moléculaire saline. J'ai pu tirer de ces expé-
nces des conclusions intéressantes pour l'analyse
mique, que je ne puis développer dans cette lettre,
is qui feront le sujet d'une dissertation que je dois
ntôt présenter à l'École de pharmacie de Stras-
urg. Il y a cependant un fait que je ne crois pas devoir
ser sous silence aujourd'hui, parce qu'il me semble
oir intéresser l'Académie; le voici :

Si à une dissolution de silicate potassique, avec ou
s excès de base, on ajoute de l'acétate sodique, l'acide
cique se précipite... Rien pouvait-il faire prévoir une
eille réaction ? Ce qui la rend surtout intéressante,
t qu'à l'acétate sodique on peut substituer quelques
formés par la soude, comme aussi au silicate potas-
ue on peut substituer des sels qui, à des conditions
température près, présentent des particularités tout
si bizarres que le silicate potassique.

FIN DU TOME SOIXANTE-TROISIÈME.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. DÉCEMBRE 1836.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	757,62	+ 9,0		759,09	+10,0		760,07	+10,2		763,85	+ 8,0		+11,5	+ 8,5	Très nuageux.	O. N. O.
2	765,15	+ 6,0		765,29	+ 9,2		763,92	+ 8,8		762,95	+ 8,9		+ 9,2	+ 4,8	Couvert.	S. O.
3	759,80	+10,3		755,82	+12,4		757,81	+13,2		760,38	+12,7		+13,2	+ 8,0	Nuageux.	O. S. O.
4	760,30	+10,0		759,40	+12,5		758,89	+12,7		758,88	+11,4		+13,2	+10,8	Couvert.	O S. O.
5	759,32	+11,6		759,74	+12,2		759,54	+12,8		760,02	+11,3		+12,9	+10,5	Couvert.	O. S. O.
6	761,97	+11,0		761,40	+12,3		760,48	+11,6		759,50	+ 9,8		+12,1	+10,7	Très nuageux.	O. S. O.
7	752,62	+ 8,2		752,13	+10,3		751,61	+11,8		753,71	+ 8,7		+11,9	+ 7,5	Couvert.	S. O.
8	748,83	+ 7,2		745,14	+ 9,0		743,06	+ 9,4		739,91	+ 8,2		+10,0	+ 5,3	Pluie.	S. O. fort.
9	741,[illegible]	+ 5,8		739,97	+ 7,7		737,76	+ 6,6		733,74	+ 6,5		+ 7,8	+ 5,0	Couvert.	O. S. O.
10	740,77	+ 3,9		741,74	+ 5,7		742,96	+ 3,9		744,19	+ 3,9		+ 6,3	+ 2,4	Beau ciel.	O. S. O.
11	750,82	+ 4,0		751,16	+ 6,3		750,51	+ 5,2		748,89	+ 3,2		+ 6,1	+ 3,1	Couvert.	O.
12	751,55	+ 4,7		751,27	+10,4		750,66	+11,0		748,94	+ 9,3		+11,2	+ 2,7	Couvert.	S. S. O.
13	745,93	+ 7,3		744,03	+ 9,8		745,07	+ 9,6		745,25	+ 7,4		+ 9,9	+ 3,4	Pluie.	S. S. O.
14	747,69	+ 4,0		747,83	+ 6,6		748,12	+ 6,6		749,64	+ 3,8		+ 6,9	+ 3,0	Nuageux.	S O.
15	756,00	+ 4,6		757,20	+ 6,3		758,42	+ 6,2		760,08	+ 3,3		+ 6,3	+ 2,4	Couvert.	O. S. O.
16	753,87	+ 6,0		754,10	+ 7,9		755,58	+ 8,1		759,38	+ 4,3		+ 8,2	+ 1,6	Serein.	O. N. O.
17	763,22	+ 4,0		763,62	+ 6,7		763,52	+ 7,4		763,85	+ 6,1		+ 7,6	+ 3,4	Couvert.	O.
18	763,74	+ 6,4		763,17	+ 7,9		763,03	+ 8,1		763,31	+ 6,1		+ 8,1	+ 5,1	Couvert.	S.
19	763,70	+ 5,8		763,25	+ 7,6		762,95	+ 7,6		763,07	+ 7,6		+ 7,9	+ 5,8	Brouillard.	O.
20	764,49	+ 7,2		763,73	+ 9,0		763,20	+ 9,0		765,02	+ 7,8		+ 9,0	+ 6,5	Couvert.	O. S. O.
21	766,04	+ 7,2		765,61	+ 8,6		765,29	+ 8,9		765,99	+ 6,8		+ 9,0	+ 6,7	Couvert.	O.
22	766,39	+ 6,3		765,94	+ 6,9		765,24	+ 6,8		762,56	+ 5,4		+ 7,0	+ 5,8	Brouillard.	N N. O.
23	751,70	+ 7,3		749,70	+ 5,7		748,85	+ 3,8		746,06	+ 2,6		+ 7,3	+ 1,3	Pluie.	N.
24	743,89	+ 0,6		744,03	+ 0,3		744,33	— 0,3		743,91	— 0,5		+ 1,3	— 1,7	Couvert.	N. N. E.
25	744,25	— 3,8		742,88	— 4,0		742,55	— 4,2		741,33	— 4,2		— 3,3	— 4,4	Neige.	N N. E. fort.
26	740,69	— 5,2		740,72	— 4,9		740,87	— 5,2		742,01	— 5,8		— 4,9	— 6,8	Neige.	N. E.
27	744,28	— 5,9		745,29	— 5,4		746,19	— 5,2		748,74	— 7,8		— 5,9	— 9,0	Vapeurs.	E. N. E.
28	751,68	— 5,2		751,76	— 5,2		752,10	— 4,5		752,32	— 4,4		— 3,7	— 9,8	Neige.	N.
29	755,87	— 5,8		755,70	— 5,2		755,63	— 5,3		756,83	— 5,5		— 5,2	— 7,0	Couvert.	N. N. O.
30	757,06	— 6,0		756,78	— 5,2		757,08	— 5,3		758,88	— 5,6		— 5,2	— 6,2	Couvert.	N, N. O.
	761,86	— 5,0		761,88	— 3,1		762,22	— 3,0		764,48	— 2,9		— 2,7	— 9,3	Couvert.	N.
1	754,70	+ 8,4		754,27	+10,1		753,61	+10,1		755,61	+ 8,9		+10,8	+ 7,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	756,21	+ 5,4		755,90	+ 7,8		755,97	+ 7,9		756,74	+ 5,9		+ 8,1	+ 3,7	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 5,820
3	753,08	— 1,4		752,75	— 1,0		752,76	— 1,2		753,01	— 1,9		— 0 6	— 3,6	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 5,288
	754,61	+ 4,0		754,27	+ 5,4		754,07	+ 5,4		754,41	+ 4,1		+ 5,9	+ 2,3	Moyenne du mois + 4,1.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXIV.

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY
PLACE SORBONNE, N° 2.

[redacted]

ANNALES

DE

IMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTE-QUATRIÈME.

PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1837.

[redacted]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ır la Dilatation de l'Alcool absolu et du Carbure de Soufre par la Cha

PAR M. MUNCKE,

ofesseur de physique à Heidelberg, membre honoraire pensionné de l'Académie.

Pendant plusieurs hivers, principalement ceux de 325 et de 1826, et des années suivantes, j'ai voué beau- 'up de temps à la mesure de la dilatation des liquides ır la chaleur. Il m'aurait été impossible de faire ces cherches si je n'avais pas eu l'assistance de deux jeunes ıysiciens très habiles et très instruits, le docteur Arneth le docteur Kœnig, tous deux pour les expériences et premier pour les calculs. M. Arneth surtout savait ınier avec une habileté singulière et une adresse rare appareils les plus délicats pour trouver des résultats acts, et doué d'une assiduité infatigable, il n'hésitait

pas à effectuer avec moi des calculs longs et pénibles. Nous choisîmes la méthode la plus sûre, savoir de faire les expériences avec une exactitude scrupuleuse, sans avoir égard aux valeurs trouvées immédiatement, et de les calculer plusieurs mois après pour nous délivrer de tout préjugé. C'est ainsi qu'après avoir fini cette dernière partie de notre travail nous obtînmes des résultats très intéressans, c'est-à-dire nous trouvâmes les termes de la plus grande densité de quelques liquides dont nous avions mesuré la loi de dilatation avec une exactitude inattendue. Par là nous espérions qu'il serait possible de trouver aussi le point de température où l'alcool pur est à son maximum de densité, et comme ce terme ne peut pas [illegible] très éloigné de la température de sa congélation, nous désirions obtenir, au moins par approximation, le degré de froid où l'alcool pur commence à geler, afin de décider par ce moyen indirect l'assertion jusqu'à présent douteuse de M. Hutton. Ce fut le motif qui nous détermina à recommencer encore une fois nos expériences pénibles pour trouver la loi de la dilatation de l'alcool absolument pur. Les résultats de nos travaux précédens sont contenus dans un mémoire qui fait partie du premier volume des mémoires présentés à l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg par divers savans; mais il sera permis de donner ici un aperçu général de ce mémoire pour expliquer la méthode que nous avons employée pour les expériences et les calculs.

Pour mesurer la dilatation des liquides, nous nous servîmes d'un tuyau exactement calibré; mais pour remplir cette condition, nous ne pûmes en trouver dont la longueur excédât 10 pouces. Il était joint à une boule de 11

gnes de diamètre, de telle sorte que l'augmentation de
olume des fluides contenus dans cette large boule fût
iarquée par l'accroissement assez grand du fluide con-
:nu dans l'intérieur du tuyau étroit. Il fut alors d'une
rande importance de trouver avec une exactitude par-
iite la capacité de cet appareil, ce qui fut exécuté en
esant le mercure dont il était rempli. Pour toutes les
xpériences décrites dans le premier mémoire, nous
vons fait usage de deux appareils peu différens, dont
'un est nommé A, l'autre B; mais le premier ayant été
assé, nous nous servîmes du dernier pour l'alcool ab-
olu. Pour trouver le rapport existant entre les degrés
ravés sur le tuyau à l'acide fluorique et la capacité en-
ière de l'appareil, celui-ci fut rempli de mercure à zéro
e température, dont le poids était de 125345 milli-
rammes. Une certaine quantité de mercure qui rem-
lissait 167,4 degrés ou divisions de l'échelle, pesait
1755 milligrammes, et ainsi la valeur de

$$a = \frac{Pm}{p}$$

fut trouvée

$$a = \frac{125345 \times 167{,}4}{1755} = 11955{,}9846153857...$$

Pour avoir une base sûre de nos calculs, il fallait sup-
poser comme connue ou la dilatation du mercure ou
l'expansion du verre par la chaleur, et comme les expé-
riences de MM. Dulong et Petit peuvent être regardées
comme absolument exactes, nous recherchâmes la dila-
tation cubique du verre $= \delta$, et la trouvâmes pour l'ap-
pareil nommé B

$$\delta = 0{,}0000269446\ldots$$

ce qui donne la dilatation linéaire

$$\delta = 0{,}0000089815$$

Laplace a trouvé 0,0000089936

Différence ... = 0,0000000121

La chose la plus difficile, mais la plus nécessaire, était l'examen des thermomètres dont nous faisions usage. Parmi plusieurs soi-disant bons thermomètres, nous n'en trouvâmes que deux qui étaient d'un calibre assez juste; l'un de M. Greiner à Berlin, l'autre de M. Loos à Darmstadt.

La méthode que nous avons suivie pour faire nos expériences était la plus simple, et, je pense, par cela même la plus exacte. Après avoir rempli notre appareil du fluide dont nous voulions examiner la dilatation, nous plongeâmes la boule et la partie du tuyau qui était rempli du fluide, avec le thermomètre, tous deux ensemble, ou dans un mélange frigorifique, ou dans la neige fondante, ou dans l'eau; et pour de hautes températures, dans l'huile d'olive. Pour augmenter et régler la température de l'eau, nous nous servîmes d'une lampe à esprit de vin, et de neige, et pour celle de l'huile d'olive, seulement d'une lampe à esprit de vin en employant toutes les règles de précaution qui sont minutieusement décrites dans le mémoire déjà cité.

Comme les tuyaux de nos deux appareils, à cause du calibre, ne pouvaient pas être assez longs pour mesurer les volumes des fluides de la température la plus basse jusqu'à la lus haute, il fallait enlever quelquefois une

ne partie du fluide qui était contenu dans le tuyau diminuer la quantité totale ; mais alors il fallait égard aux observations faites avant et après cette ution. C'est pour cela qu'il ne suffisait pas de cal- simplement les degrés du tuyau et ses rapports au ie total de l'appareil comparés avec les degrés au iomètre, mais il fallait chercher une formule pour lumes diminués, ce qu'on peut faire de la manière ite, que je crois devoir expliquer ici en peu de pour qu'on puisse comprendre le calcul employé erchant les lois de la dilatation de l'alcool pur.

$v = 1$ le volume primitif du fluide contenu dans l'appareil à zéro du thermomètre ;

t : v', v'', v''' . . . . v^p
les volumes du fluide après en avoir enlevé une certaine quantité, le volume primitif à zéro nommé $= v$;

t', t'', t''' . . . . t^p
les températures du fluide indiquées par le thermomètre centésimal dans le moment où une quantité du fluide fut enlevée ;

d', d'', d''' . . . . d_p
les augmentations du volume primitif $= v = 1$ à zéro, correspondantes aux dites températures ;

n', n'', n''' . . . . n
les degrés de l'échelle sur le tuyau avant d'avoir enlevé ladite certaine quantité ;

Soient : $m', m'', m''' \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots m^p$

les degrés après avoir enlevé cette quantité.

Enfin si nous appelons la dilatation cubique du fluide par la chaleur $= k$, celle du verre $= \delta$; et si nous nous servons de la dénomination a pour désigner les valeurs des degrés de l'appareil, comme je l'ai exposé plus haut, alors

les valeurs de $v', v'', v''' \ldots\ldots\ldots\ldots v^p$
sont égales aux $a'k, a''k, a'''k \ldots\ldots\ldots a^pk$.

Maintenant, si la température augmentée est $= t'$, et si le volume primitif est augmenté de n' degrés de l'échelle du tuyau, le nouveau volume sera

$$= (v + n'k)(1 + \delta t') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

mais il est aussi

$$= v(1 + d'),$$

et par là

$$v(1 + d') = (v + n'k)(1 + \delta t') \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

ou par substitution

$$a(1 + d') = (a + n')(1 + \delta t')$$

d'où vient

$$1 + d' = \frac{a + n'}{a}(1 + \delta t') \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Après avoir enlevé une certaine partie du fluide, la quantité restante dans l'appareil est

$$= (v + m'k)(1 + \delta t'),$$

et celle appelée $= v'$ augmentée par l'accroissement de température, sera :

$$= v'(1 + d');$$

isi

$$v'(1 + d') = (v' + m'k)(1 + \delta t')$$

$$a'(1 + d') = (a + m')(1 + \delta t');$$

ɔù provient

$$a' = \frac{a + m'}{1 + d'}(1 + \delta t') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

ı par substitution des valeurs du numéro 3

$$a' = \frac{a(a + m')}{a + n'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Par l'accroissement de température de t' à t'' on aura ;alement :

$$v'(1 + d'') = (v + n''k)(1 + \delta t'')$$

ı

$$a'(1 + d'') = (a' + n'')(1 + \delta t'');$$

nsi

$$1 + d'' = \frac{a' + n''}{a'}(1 + dt'') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

, par substitution des valeurs du numéro 5,

$$1 + d'' = \frac{(a + n)(a + n'')}{a(a + m')}(1 + \delta t'') \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

: cette manière on a

$$a'' = \frac{a + m''}{1 + d''}(1 + \delta t'') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

$$= \frac{a(a + m')(a + m'')}{(a + n)(a + n'')}$$

$$1 + d'' = \frac{a'' + n''}{a''}(1 + \delta t'')$$

$$= \frac{(a + n')(a + n'')(a + n''')}{a(a + m')(a + m'')}(1 + \delta t''') \quad \ldots \quad (9)$$

alors en général

$$a^{p-1} = \frac{a + m^{p-1}}{1 + a^{p-1}} (1 + \delta t^{p-1}) \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

$$= \frac{a(a+m')(a+m'') \ldots\ldots\ldots\ldots (a+m^{p-1})}{(a+n')(a+n'') \ldots\ldots\ldots\ldots (a+n^{p-1})}$$

$$1 + a^{p} = \frac{a + n^{p}}{a^{p-1}} (1 + \delta t^{p})$$

$$= \frac{(a+n')(a+n'')(a+n''') \ldots (a+n^{p})}{(a+m')(a+m'')(a+m''') \ldots (a+m^{p-1})} (1+\delta t^{p}) \quad (11)$$

Après avoir mesuré l'augmentation du volume $= \Delta V$ par un certain accroissement de température, les valeurs furent corrigées pour la dilatation du verre, en les multipliant par $(1 + \delta t')$ dont le facteur δ fut trouvé par nos expériences rapportées plus haut. Alors nous employâmes la formule de Thomas Young :

$$\Delta V = at + bt^2 + ct^3 + dt^4 \ldots .$$

pour calculer les résultats de nos observations, et pour trouver la loi générale de la dilatation du fluide en question. Les valeurs données par l'expérience s'accordaient d'une manière surprenante avec celles qui furent trouvées par ladite formule.

Il est clair qu'il est purement hypothétique de supposer que les augmentations du volume sont proportionnées aux exposans des températures en nombres entiers, néanmoins ils doivent être sûrement une fonction des températures. C'est pour cela qu'il serait mieux de supposer comme inconnues aussi bien les coefficiens a, b, c..., que les exposans 1, 2, 3; ainsi la formule deviendrait

$$\Delta V = pt^{w} + qt^{y} + rt^{x} + \ldots .$$

dans laquelle ΔV et t devaient être données par les observations; mais il serait trop difficile de résoudre ce problème d'une manière générale. Cependant il résulte de nos recherches que pour les fluides dont le point d'ébullition ne surpasse pas environ 150° C., les valeurs trouvées par l'expérience s'accordent parfaitement avec celles qui sont données par le calcul selon la formule de Thomas Young; ainsi la loi de leur dilatation par la chaleur peut être trouvée par cette méthode avec une certitude suffisante, lors même que l'on se contente de la troisième puissance de t; de plus, pour tous les fluides dont le point d'ébullition ne surpasse pas 100° C., la concordance des valeurs observées avec les valeurs calculées est plus grande si l'on ne fait usage que de la troisième puissance.

On sait bien que la dilatation du mercure même n'est pas directement proportionnée à l'augmentation de la chaleur, et que par là le thermomètre à mercure ne marque pas les vrais degrés de température. Cependant il est prouvé par les expériences de MM. Dulong et Petit que le thermomètre à mercure jusqu'au point d'ébullition de l'eau ne diffère pas sensiblement du thermomètre à air, et de plus, la comparaison de ces sortes de thermomètres faite par ces deux savans distingués donne un moyen de réduction du thermomètre à mercure au thermomètre à air pour les hauts degrés de température. Soit la différence du thermomètre à mercure pour un degré de l'échelle centésimale $= y$, et le nombre des degrés observés $= t$, et $t' = t - 100$, alors

$$-y = 0{,}0225\, t' + 0{,}00007\, t'^2.$$

Telle est la formule bien commode et assez exacte pour la réduction des degrés observés par le thermomètre à mercure au thermomètre à air dont nous nous sommes servis.

De la manière dont je viens de donner un court aperçu (dont les détails se trouvent dans le mémoire dont j'ai déjà parlé), nous avons trouvé la dilatation de douze fluides par la chaleur.

1. Nous avons principalement cherché la dilatation de l'eau pure avec une exactitude scrupuleuse à cause de l'importance de cette question. Dans ce but nous avons fait deux séries complètes d'expériences, l'une avec l'appareil nommé *A*, l'autre avec celui nommé *B*, et leurs résultats s'accordaient assez bien. Outre cela, il nous semblait être très utile de dégager les augmentations de volume observées de l'influence de la dilatation du verre. Pour y parvenir, nous mîmes dans la boule de l'appareil *B* une certaine quantité de mercure qui était capable de compenser exactement par son augmentation de volume l'expansion du verre. On peut trouver la quantité dont on a besoin pour ce but par une formule très simple savoir :

soit la dilatation du mercure pour un degré du thermomètre centigrade........................ $= d$

» la dilatation cubique du verre pour un degré centigrade .... $= \delta$

» la capacité de l'appareil.................. $= \nu$

» les degrés de température en commençant de 0° centigrade........................ $= t$

» la quantité suffisante du mercure.......... $= r$

Alors la dilatation du mercure est. . $= \gamma dt$
L'expansion de l'appareil .... $= \nu \delta t$

$$\text{et } y = \frac{\nu \delta}{d}.$$

l s'entend de soi-même qu'en calculant les résultats observations on doit avoir égard à la diminution de juantité de fluide contenue dans l'appareil par la intité $= y$ de mercure qui est mise dans la boule pour érer la compensation. Enfin, comme la détermination maximum de densité de l'eau a donné lieu à une inde quantité de recherches, nous nous proposâmes trouver ce point d'une manière directe, et par des servations aussi exactes qu'il est possible d'en faire, employant ladite compensation, et en faisant usage u thermomètre examiné scrupuleusement, dont l'échelle ne contenait que 30° R. et était divisée à 0,2 d'un gré de Réaumur, de sorte que 0,1 degré pouvait être terminé avec une exactitude parfaite. Les valeurs corspondantes trouvées par c méthode sont pour les grés du thermomètre centésimal, et le volume $\nu =$ à 0° C.

t	ν	t	ν
0°,50	0,9999705	2°,50	0,9999018
0 ,75	0,9999607	2 ,75	0,9998919
1 ,00	0,9999509	3 ,00	0,9998919
1 ,25	0,9999411	3 ,25	0,9998891
1 ,50	0,9999401	3 ,50	0,9998821
1 ,75	0,9999312	3 ,75	0,9998820
2 ,00	0,9999214	4 ,00	0,9998919
2 ,25	0,9999116	4 ,25	0,9998919

La combinaison des nombres égaux donne pour le point du maximum de densité à peu près 3°,5 C. Il semble vraiment que ce point, cherché depuis si long-temps, peut être trouvé avec une exactitude absolue par des expériences aussi nombreuses que les nôtres, si l'on veut lui vouer assez de temps, et si la compensation est absolument exacte ; cependant, quelle que soit la dépense du temps et l'exactitude des observations, on n'obtient que des résultats seulement approximatifs, parce qu'il n'est pas possible de voir les petits changemens de volumes lorsqu'on est parvenu au terme de la plus grande densité.

Les résultats des trois séries d'expériences de 0° C. jusqu'à 100° C. combinés et calculés donnent la formule suivante pour la loi de la dilatation de l'eau :

$$
\begin{aligned}
\Delta V = &- 0{,}0000059473293 \quad t \\
&+ 0{,}0000008210029 \quad t^2 \\
&- 0{,}0000000062140 \quad t^3 \\
&+ 0{,}0000000000289 \quad t^4
\end{aligned}
$$

Par cette formule, on trouve le point du maximum de densité de l'eau $= 3°,78046\ldots$ C., et je doute qu'il soit possible d'obtenir une solution plus exacte de cette question importante. Dernièrement M. Stampfer (1) à Vienne, en faisant usage d'un appareil plus compliqué que le nôtre, vient, par des expériences nombreuses, de trouver ce terme à 3°,75 C. La différence entre cette détermination et la nôtre n'est d'aucune importance;

---

(1) *Jahrbücher des K. K. polytechnischen Instituts zu Wien*, t. XVI.

cependant il est tout clair que ce terme accidentel, selon la plus grande probabilité, ne coïncidera pas exactement avec la division arbitraire de l'échelle de nos thermomètres. Par conséquent il faut conclure que la détermination trouvée par nos expériences est la plus exacte (1), et c'est ainsi que j'espère avoir fixé ce point pour toujours.

Mon premier mémoire contient une table des volumes et des densités de l'eau pure pour chaque degré du thermomètre de 0° jusqu'à 100° C. pour l'unité de volume à 0° et à 3°,78. On peut en faire usage pour corriger les pesanteurs spécifiques des corps trouvées par l'expérience.

2. Pour l'eau de mer faite artificiellement par M. le professeur L. Gmelin, parce qu'alors nous ne pûmes pas nous procurer de l'eau de mer naturelle, nous avons trouvé :

(1) Je viens de lire que le célèbre professeur Haellstroem veut joindre le résultat de ses expériences à ceux des expériences de M. Stampfer et des nôtres, et regarder le terme moyen de ces trois valeurs = 3°,9 comme le vrai terme de la plus grande densité. Mais cette supposition est contraire aux résultats de nos expériences faites avec l'appareil compensé. En effet, celles-ci ont été répétées tant de fois (parce que nous fûmes surpris de ce résultat inattendu), que la valeur trouvée de cette manière directe ne peut guère être douteuse ; d'ailleurs la justesse de la compensation fut trouvée par la concordance des dilatations trouvées au moyen de cet appareil avec celles trouvées au moyen de deux autres, depuis la température de zéro jusqu'au point d'ébullition de l'eau. Ainsi je crois que le terme de la plus grande densité de l'eau doit être fixé à 3°,78046 C. quand on cherche l'exactitude la plus scrupuleuse, et à 3°,75 C. pour l'usage ordinaire.

$$\Delta V = 0{,}00005769938\, t + 0{,}00000509653866\, t^2$$
$$- 0{,}000000018793804\, t^3 + 0{,}00000000090617807\, t^4$$

et l'équation du minimum, savoir $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$, donne la température du maximum de sa condensation = — 5°,25 C.

3. L'alcool dont nous nous servîmes n'était pas absolument pur, parce qu'il ne fut pas rectifié immédiatement avant les expériences, et par conséquent il était mêlé d'eau par l'influence de la vapeur atmosphérique. Sa pesanteur spécifique était = 0,808 à 12°,5 C.; néanmoins nous en fîmes usage pour trouver les moyens de comparer les degrés du thermomètre à alcool avec ceux du thermomètre à mercure. La formule est :

$$\Delta V = 0{,}0009896660787\, t + 0{,}0000030348928\, t^2$$
$$- 0{,}0000000395924\, t^3 + 0{,}00000000036364\, t^4$$

qui donne le terme du maximum de densité pour $t =$ — 56°,6 C.

4. L'éther sulfurique employé dans nos expériences avait une pesanteur spécifique de 0,733 à 12°,5 C. En échauffant ce fluide dans notre appareil, nous observions avec plaisir que l'ébullition commençait toujours à la température de 55° C. et cessait immédiatement si la chaleur était moindre que 35° C., pourvu que la boule de l'appareil ne fût pas remplie plus qu'à moitié; mais si cette boule ainsi que le tuyau étaient presque entièrement pleins, il nous fut quelquefois possible d'augmenter la chaleur jusqu'à 50° C. sans la moindre marque d'ébullition, laquelle était absolument nulle, parce que

ute la quantité de l'éther fut par un jet continu lancée ors du tuyau aussitôt que la température surpassa le rme de 50° C.

La formule pour calculer la dilatation de l'éther sulrique est :

$$\Delta V = 0{,}0015026 8447\, t + 0{,}0000022 55214\, t^2$$
$$- 0{,}0000001 5783\, t^3 + 0{,}0000000041466\, t^4$$

l'équation pour le minimum, savoir $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$, nne le terme du maximum de sa densité à la températre $= - 36°$ C. Cela s'accorde assez bien avec les séltats des expériences sur la solidification de l'éther, nsi que je l'ai expliqué suffisamment dans mon premier émoire.

5. Le pétrole dont nous fîmes usage dans nos reches fut rectifié par M. le professeur L. Gmelin, et ainsi 12°,5 C. il était d'une pesanteur spécifique de 0,78125 pportée à celle de l'eau de la même température. Les sultats de nos expériences donnent la formule

$$V = 0{,}0009885588\, t + 0{,}00000212046\, t^2$$
$$- 0{,}00000002676399\, t^3 + 0{,}0000000001950677\, t^4$$

le minimum trouvé par l'équation différentielle $\frac{d.\Delta V}{dt}$ $= 0$ donne la température $= - 71°{,}5$ C. pour le terme u maximum de la densité de ce fluide. Cela est parfaiment d'accord avec l'expérience, puisque jusqu'à prént personne n'a observé la solidification du pétrole par s moyens d'un froid artificiel.

6. Il nous semblait très intéressant d'examiner aussi

les fluides qui consistent en une combinaison d'eau avec un gaz acide, et nous choisîmes pour ce but premièrement l'ammoniac liquide d'une pesanteur spécifique = 0,9465 à 12°,5 C. de température. Le terme d'ébullition de ce fluide, d'après M. Dalton, est à 60° C., mais dans nos expériences, à 47°,5 C., une telle quantité de petites bulles de gaz commençait à sortir, qu'il fallait mettre fin à notre travail. Mais il est tout clair que M. Dalton ne pouvait pas apercevoir le dégagement du gaz aussitôt que nous, puisque nous fûmes extrêmement gênés par ces petites bulles de gaz qui montaient dans la colonne mince du fluide contenu dans le tuyau étroit de notre appareil. La formule pour exprimer la loi de la dilatation de ce fluide est :

$$\Delta V = 0{,}000285586\ t + 0{,}0000026001 99\ t^2 + 0{,}0000000641 6338\ t^3 - 0{,}0000000001046984\ t^4$$

et l'équation du minimum, savoir $\frac{d.\,\Delta V}{dt} = 0$, ne donne pas un point du maximum de densité. Les raisonnemens qu'on peut joindre à ce résultat sont contenus dans le premier mémoire.

7 et 8. Les formules pour calculer la dilatation de l'acide hydrochlorique et de l'acide nitrique ont la plus grande ressemblance, savoir pour le premier :

$$\Delta V = 0{,}000566237\ t - 0{,}000000829489\ t^2 + 0{,}0000000037084759\ t^3 - 0{,}00000000004721563\ t^4$$

et pour le second :

$$\Delta V = 0{,}0010661285\ t - 0{,}0000016461\ t^2 + 0{,}000000004489136\ t^3 - 0{,}000000000019824\ t^4$$

L'équation différentielle du minimum $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$ ne donne pour aucun des deux un terme de maximum de densité ; ce qui s'accorde parfaitement avec le résultat trouvé pour l'ammoniac liquide.

La recherche de la dilatation de l'acide sulfurique d'une pesanteur spécifique = 1,836 à 12°,5 C. nous causa beaucoup de peine, parce que les expériences furent faites de — 30° C. jusqu'à + 230° C. Tous les résultats calculés donnaient l'équation

$$\Delta V = 0{,}000551615581\, t + 0{,}00000083851987\, t^2 - 0{,}000000008171231\, t^3 + 0{,}0000000000252167\, t^4$$

et les résultats de — 30° jusqu'à + 100° C. la suivante :

$$\Delta V = 0{,}0005279835\, t + 0{,}0000028718\, t^2 - 0{,}000000051224\, t^3 + 0{,}000000000283244\, t^4$$

Par la première on trouve le terme du maximum de densité à — 103° C., par la seconde à 39°,2 ; mais quoique ce dernier résultat s'accorde assez bien avec l'expérience, il faut avouer que les valeurs calculées et celles observées offrent des différences trop grandes pour les attribuer aux fautes des observations ; ainsi il suit de là que la formule ne suffit pas pour une aussi grande étendue d'observations (1).

10. La dixième substance choisie pour représenter la

---

(1) Les valeurs corrigées que nous avons trouvées par nos expériences pénibles et fatigantes sont très exactes, aussi ai-je l'intention e chercher une formule analytique pour les calculer aussitôt que le ps me le permettra.

classe des fluides gras fut l'huile d'amandes. Les expériences et la formule trouvée par elles, savoir :

$$\Delta V = 0{,}0007445475\ t + 0{,}0000003134379\ t^2 + 0{,}000000002750899\ t^3 - 0{,}000000000015975979\ t^4$$

n'offrent pas un terme de plus grande densité, parce qu'il n'y a aucune valeur de — t qui puisse satisfaire à l'équation différentielle $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$. Or une masse d'huile d'amandes gelée fait voir une dépression au milieu de sa surface, et par conséquent une dilatation pendant le commencement de sa solidification ne peut pas exister ; ce qui s'accorde parfaitement avec l'observation que la partie solidifiée de ce fluide tombe dans la partie dégelée, qu'ainsi elle doit avoir une pesanteur spécifique plus grande que la dernière. Alors il faut avouer que par la recherche de la dilatation d'un fluide on peut, avec une certitude suffisante, porter une décision et sur sa solidification en général, et en particulier sur la température où il commence à devenir solide, parce que cette solidification ne peut pas absolument être au dessus du terme de sa plus grande densité, ni vraisemblablement pas beaucoup au dessous ; ainsi le terme de la solidification peut être fixé par la recherche du point du maximum de densité avec une approximation de quelques degrés du thermomètre centésimal.

Comme nos expériences furent finies quelques mois avant de calculer les valeurs trouvées par l'observation, nous ne connaissions pas nous-mêmes ce résultat important dont je viens de parler, mais plus nous étions convaincus de son exactitude, plus nous souhaitions d'a-

border par ce moyen la question importante sur la solidification de l'alcool traitée par le célèbre M. Hutton, et contestée par presque tous les autres physiciens depuis ce temps-là.

11. *L'alcool pur ou l'alcool absolu.*

L'alcool dont nous avions d'abord fait usage n'était pas pur, il fallait donc nous en procurer pour nos nouvelles expériences. M. L. Gmelin, professeur de chimie à l'université de Heidelberg, eut la bonté de rectifier avec l'exactitude la plus scrupuleuse, pour nos expériences, une quantité suffisante d'alcool, dont la pesanteur spécifique fut trouvée à 0° C. = 0,8062, l'unité étant celle de l'eau, au point du maximum de sa densité, ou à 3°,78 C. Il n'était pas difficile pour moi de peser les deux fluides exactement à ces températures avec un aéromètre de Homberg très fin, dont j'ai donné la description détaillée dans le premier mémoire ; j'avais en effet à ma disposition une chambre qui pouvait être chauffée très lentement à une température stationnaire pendant l'hiver. Supposé que la dilatation de l'alcool absolu ne soit qu'insensiblement différente de celle que nous avons trouvée pour l'alcool presque pur employé dans nos expériences rapportées plus haut, sa pesanteur spécifique, si on veut la comparer avec celle trouvée pour l'alcool absolu par MM. Richter, Meissner et autres physiciens, doit être corrigée par la formule

$$n' = n \frac{\delta}{\delta'},$$

dans laquelle n signifie la pesanteur spécifique non cor-

rigée, n' la pesanteur spécifique corrigée, δ la dilatation de l'eau du point de sa plus grande densité, et δ' la dilatation de l'alcool de 0° C, jusqu'à $t = 20°$ C. On trouve de cette manière

$$n' = 0{,}8062 \times \frac{1{,}001643}{1{,}020748} = 0{,}791108\ldots$$

et comme l'alcool absolu a une dilatation plus grande que l'alcool non pur, la pesanteur spécifique de celui dont nous avons fait usage ne peut pas être plus grande que $= 0{,}791$; ainsi il doit être considéré comme soi-disant alcool absolument pur, ou alcool absolu.

Pendant quelques jours très froids dans l'hiver de 1828 à 1829, nous recherchâmes la dilatation de notre alcool avec l'appareil nommé *P*, en nous servant du thermomètre de M. Greiner à Berlin, pour les degrés au dessous de zéro et au dessus jusqu'à + 30° C., et d'un autre bien examiné de M. Loos à Darmstadt, pour les degrés plus élevés. Par nos expériences précédentes, nous avions appris que quelle que soit la masse du fluide enfermé dans la boule de notre appareil, il est extrêmement difficile de le refroidir à une température constante pour obtenir à l'aide d'un thermomètre à mercure, toujours beaucoup trop sensible, la mesure assez exacte de son volume en plongeant ensemble les deux instrumens dans un mélange frigorifique. Par cette raison, nous préférâmes mettre dans ce mélange un assez grand verre rempli d'alcool commun, et refroidir celui-ci à la température désirée, température qu'on peut produire et conserver assez long-temps stationnaire en ajoutant à intervalles convenables une petite quantité d'alcool un peu plus chauffé. En faisant cela, nous observâmes avec in-

térêt que l'alcool ordinaire contenu dans le verre perdit sa fluidité naturelle à une température plus basse que — 28° C., de sorte qu'il ne me semble pas très difficile de changer par un froid encore plus intense la fluidité de l'alcool en celle d'un sirop, comme cela est observé de l'alcool par M. Hutton et du cognac par M. Parry. Mais malgré toutes les précautions, nous ne fûmes pas suffisamment assurés de la justesse de notre observation à — 25° C., et même de celle à — 20° C., quoique celle-ci semblât bien exacte, de sorte que nous préférâmes commencer la série d'observations employées pour le calcul par celle à — 15° C.

Les dilatations de l'alcool marquées par les divisions de l'échelle gravée sur le tuyau de l'appareil *B* furent corrigées pour la dilatation du verre, trouvée de la manière exposée plus haut, par la multiplication avec le facteur $(1 + \delta t)$, dans lequel δ signifie la dilatation cubique du verre par un degré du thermomètre centésimal. Comme la dilatation de l'alcool est très grande et le tuyau de notre appareil *B* très court, parce que nous avions dû le prendre d'un calibre égal, nous fûmes obligés d'enlever sept fois une quantité convenable d'alcool, ce qui peut être exécuté très facilement en chauffant un peu la boule de l'appareil; cependant cela rend le calcul plus compliqué. Nous nous servîmes de la formule numéro 10. Pour l'appareil nommé *B*, la valeur de a, définie plus haut, est

$$a = 11955{,}9846153857\ldots$$

mais comme celle-ci est calculée pour 23,45 parties de l'échelle du tuyau, et comme le zéro de l'alcool fut ob-

servé à 191 de la même échelle, la valeur de a devient

$$a = 11955{,}98461538\,57 + (191 - 23{,}45)$$
$$= 12123{,}5346153857$$

Pour trouver plus facilement la valeur de $\frac{n'}{a}$ par une multiplication avec n', il faut faire la division de $\frac{1}{a}$, ce qui donne

$$\frac{1}{a} = 0{,}000082484195522\ldots$$

La table suivante contient les valeurs de nos observations calculées de cette manière et corrigées pour la dilatation du verre ; il suffit pour l'explication de chaque colonne en particulier, de remarquer que t' signifie les degrés du thermomètre centésimal, θ' ceux de l'échelle du tuyau, et pour être plus court, $1 + \frac{n'}{a}$ est exprimé par A'; $A' + \frac{a + n''}{a(a+m')}(n'' - m')$ par A'', etc. Ainsi toutes les colonnes de la table suivante sont connues.

Alcool pur.

n'	$1+\frac{n'}{a}=A'$	$1+\delta t'$	Volumes.
—175,00	0,9855652658	0,9995958310	0,9851728466
—119,25	0,9901637596	0,9997305540	0,9899009257
— 60,00	0,9950509483	0,9998652774	0,9949188825
0,00	1,0000000000	1,0000000000	1,0000000000
$n''-m'$	$A'+\frac{a+n'}{a(a+m')}(n''-m')$	$1+\delta t''$	Volumes.
12,50	1,0010449727	1,0000269446	1,0010719455
24,50	1,0020481466	1,0000538892	1,0021021461
36,80	1,0030763997	1,0000808338	1,0031574822
49,50	1,0041380920	1,0001077784	1,0042463164
62,00	1,0051830647	1,0001347230	1,0053184860
73,50	1,0061444397	1,0001616676	1,0063071006
85,75	1,0071685129	1,0001886122	1,0073584772
98,00	1,0081992586	1,0002155568	1,0084165828
110,50	1,0092375589	1,0002425014	1,0094825005
123,00	1,0102825317	1,0002694460	1,0105547483
135,75	1,0113484039	1,0002963906	1,0116481580
148,25	1,0123933766	1,0003233352	1,0127207190
$n'''-m''$	$A''+\frac{a+n''}{a(a+m'')}n'''-m'')$	$1+\delta t'''$	Volumes.
12,00	1,0112951529	1,0002963906	1,0115948914
24,25	1,0125288706	1,0003233352	1,0126561921
48,25	1,0143541132	1,0003772244	1,0147367523
73,00	1,0164426446	1,0004311136	1,0168808468
98,25	1,0185753686	1,0004850028	1,0190673795
123,75	1,0207251888	1,0005388920	1,0212752495
135,25	1,0216956176	1,0005658366	1,0222737305
147,75	1,0227504314	1,0005927812	1,0233566986
$n^{iv}-m'''$	$A'''+\frac{a+n^{iv}}{a(a+m\ )}(n^{iv}-m''')$	$1+\delta t^{iv}$	Volumes.
12,25	1,0217705988	1,0005658366	1,0223485539
24,50	1,0228156088	1,0005927812	1,0234219147
62,50	1,0260578929	1,0006736150	1,0267490609
125,25	1,0314119279	1,0008083380	1,0322456572
$n^{v}-m^{iv}$	$A^{iv}+\frac{a+n^{v}}{a(a+m^{iv})}(n^{v}-m^{iv})$	$1+\delta t^{v}$	Volumes.
76,75	1,0369922538	1,0009430610	1,0379701827
129,25	1,0425509980	1,0010777840	1,0436746428
$n^{vi}-m^{v}$	$A^{v}+\frac{a+n^{vi}}{a(a+m^{v})}(n^{vi}-m^{v})$	$1+\delta t^{vi}$	Volumes.
67,00	1,0483896502	1,0012125070	1,0496608299
135,60	1,0543677328	1,0013472300	1,0557882086
$n^{vii}-m^{vi}$	$A^{vi}+\frac{a+n^{vii}}{a(a+m^{vi})}(n^{vii}-m^{vi})$	$1+\delta t^{vii}$	Volumes.
67,70	1,0605540057	1,0014819530	1,0619045708
138,25	1,0665514437	1,0016166760	1,0682787181
$n^{viii}-m^{vii}$	$A^{vii}+\frac{a+n^{viii}}{a(a+m^{vii})}(n^{viii}-m^{vii})$	$1+\delta t^{viii}$	Volumes.
69,25	1,0727276759	1,0017513990	1,0746064801
140,00	1,0791376894	1,0018861220	1,0811728862

La table contient quatre fois des volumes d'alcool qui conviennent aux mêmes températures, deux fois avant, et deux fois après l'enlèvement d'une quantité convenable du fluide, et il faut les comparer ensemble pour trouver le degré d'exactitude auquel on peut parvenir par cette méthode.

Première comparaison.

1	$t = 11°$ C.	$V =$	1,0116481580
2	$t = 11°$ C.	$V' =$	1,0115948914
		Différence	+ 0,0000532666

Deuxième comparaison.

1	$t = 12°$ C.	$V =$	1,0127207190
2	$t = 12°$ C.	$V' =$	1,0126561921
		Différence	+ 0,0000645279

Les deux différences sont positives : ce qui semble prouver que l'erreur causée par l'enlèvement d'une certaine quantité du fluide, se répète dans toutes les observations consécutives. Si nous supposions que la première différence est égale à cette erreur, alors l'erreur de l'observation serait égale à la différence de ces deux différences, savoir = 0,0000112613. Ce dernier nombre est petit ; mais si l'erreur causée par l'enlèvement d'une partie du fluide était vraiment = 0,0000532666, et si la même erreur, de la même grandeur et du même signe, se répétait sept fois, leur somme serait trop grande pour être compatible avec une exactitude suffisante. Cependant nous verrons qu'il n'en est pas ainsi : car les deux autres comparaisons donnent un résultat différent. Nous avons :

Troisième comparaison.

1 t = 21° C. V = 1,0222737303
2 t = 21° C. V' = 1,0223485539

Différence — 0,0000748236

Quatrième comparaison.

1 t = 22° C. V = 1,0233566986
2 t = 22° C. V' = 1,0234219147

Différence — 0,0000652161

les deux différences sont négatives : ce qui prouve ıne erreur causée par l'enlèvement d'une certaine ntité du fluide se répète vraiment dans toutes les obser- ons consécutives. La différence des deux différences, , selon la supposition mentionnée, devait être regar- comme erreur d'observation, savoir 0,0000096075, presque égale à la première, mais ainsi l'erreur sée par l'enlèvement d'une partie du fluide serait plus nde que la première de 0,0000119495. Cependant, ıous considérons que les deux erreurs sont de signes ɪosés, il faut supposer qu'elles s'évanouissent par r combinaison, et ainsi l'addition de 0,0000532666 o,0000645279 — 0,0000748236 — 0,0000652161 pro- t — 0,0000222452, qui ne surpasse pas les erreurs bservation ordinaires.

Pour former les équations de condition, nous em- ɪyâmes trente valeurs de celles qui sont contenues ıs la table, et nous prîmes entre ces trente valeurs les ɪyennes arithmétiques de celles qui sont doubles, en ıettant les deux nombres trouvés pour 21° C. entre

lesquels la différence est trop grande. Par un calcul semblable à celui que j'ai exposé en détail dans mon premier mémoire, nous trouvâmes l'équation suivante :

$$\Delta V = 0{,}0010151148848\, t + 0{,}00000308840829\, t^2 - 0{,}0000000192458568\, t^3.$$

Les différences entre les valeurs calculées et les valeurs observées sont présentées dans la table suivante :

Dilatation de l'alcool pur.

t	VOLUMES		DIFFÉRENCES.
	Calculés.	Observés.	
— 15°	0,9855331233	0,9851728466	+ 0,0003602767
— 10	0,9901769378	0,9899009257	+ 0,0002760121
— 5	0,9950040415	0,9949188825	+ 0,0000851590
0	1,0000000000	1,0000000000	0,0000000000
+ 1	1,0010181840	1,0010719455	— 0,0000537615
2	1,0020424294	1,0021021461	— 0,0000597167
3	1,0030726206	1,0031574822	— 0,0000848616
4	1,0041086423	1,0042463164	— 0,0001376741
5	1,0051503788	1,0053184860	— 0,0001681072
6	1,0061977149	1,0063071006	— 0,0001093857
7	1,0072505348	1,0073584772	— 0,0001079424
8	1,0083087233	1,0084165828	— 0,0001078595
9	1,0093721648	1,0094823005	— 0,0001101357
10	1,0104407438	1,0105547483	— 0,0001140045
11	1,0115143449	1,0116215247	— 0,0001071798
12	1,0125928525	1,0126884555	— 0,0000956030
14	1,0147641257	1,0147367523	+ 0,0000273734
16	1,0169536396	1,0168808468	+ 0,0000727928
18	1,0191604703	1,0190673795	+ 0,0000930908
20	1,0213836941	1,0212752495	+ 0,0001084446
22	1,0236223871	1,0233893066	+ 0,0002330805
25	1,0270074107	1,0267490609	+ 0,0002583498
30	1,0327133758	1,0322456572	+ 0,0004677186
35	1,0384871550	1,0379701827	+ 0,0005169725
40	1,0443143138	1,0436746428	+ 0,0006396710
45	1,0501804179	1,0496608299	+ 0,0005195880
50	1,0560710328	1,0557882086	+ 0,0002828242
55	1,0619717243	1,0619053708	+ 0,0000663535
60	1,0678680578	1,0682757181	— 0,0004076603
65	1,0737455991	1,0746064501	— 0,0008608510
70	1,0796899136	1,0811728862	— 0,0014829726

érences de trente valeurs comparées sont alter-
it positives et négatives, d'un nombre égal, et
larité que les différences positives et négatives
nt qu'à deux reprises seulement, prouve peut-
ie erreur, causée par quelque cause inconnue,
dans toutes les observations consécutives jus-
l'elle s'évanouisse. C'est ainsi que les valeurs
ar les températures au dessous de zéro du ther-
malgré toutes mes précautions, sont trop pe-
elles pour les températures les plus hautes trop
de sorte que ce qui est en plus dans les ordon-
courbe pour celles-ci, et ce qui est en moins
s-là, doit être compensé par les valeurs inter-
. Maintenant c'est une chose bien remarqua-
différences pour les plus hautes températures,
celles qui surpassent le point d'ébullition, sont
pour quelques fluides dont le point d'ébullition
basse température, pour l'éther sulfurique et
de soufre : ce qui prouve, sans doute, que la
de ces fluides par la chaleur auprès et même
de leur point d'ébullition ne devient nulle-
grande, ainsi qu'on l'a supposé jusqu'à pré-
ln les quinze différences positives donnent la
0,0040077073 et les quinze négatives la somme
gale à 0,0040077156; ainsi leur somme n'est
rande que — 0,0000000083.
ire les recherches sur la dilatation de l'alcool
ssi complètes que les autres contenues dans le
némoire, ensuite pour avoir une règle certaine
uction des échelles des thermomètres à l'alcool
ait calculer les volumes de ce fluide, dont l'u-

nité est prise au terme de la congélation de l'eau, pour tous les degrés du thermomètre centésimal de — 100° jusqu'à + 70° par un calculateur très habile, monsieur Fr. Hofmeister. Ces valeurs sont contenues dans la table suivante.

Volumes de l'alcool pur.

t	Volume.	t	Volume.	t	Volume.
—100°	0,9486184612	—61°	0,9539584030	—22°	[illegible]
99	0,9484472516	60	0,9543684818	21	[illegible]
98	0,9482958609	59	0,9548116058	20	[illegible]
97	0,9481578637	58	0,9552678397	19	[illegible]
96	0,9480392442	57	0,9557368880	18	[illegible]
95	0,9479378872	56	0,9562186952	17	[illegible]
94	0,9478556772	55	0,9567131458	16	[illegible]
93	0,9477864986	54	0,9572201245	15	[illegible]
92	0,9477362361	53	0,9577398184	14	[illegible]
91	0,9477027740	52	0,9582712054	13	[illegible]
90	0,9476859971	51	0,9588150729	12	[illegible]
89	0,9476857897	50	0,9593710085	11	[illegible]
88	0,9477020364	49	0,9599388947	10	[illegible]
87	0,9477540218	48	0,9605186160	9	[illegible]
86	0,9477834305	47	0,9611100569	8	[illegible]
85	0,9478483464	46	0,9617131019	7	[illegible]
84	0,9479292548	45	0,9623276356	6	[illegible]
83	0,9480260399	44	0,9629535425	5	[illegible]
82	0,9481585863	43	0,9635907072	4	[illegible]
81	0,9482667885	42	0,9642390141	3	[illegible]
80	0,9484105009	41	0,9648983477	2	[illegible]
79	0,9485696382	40	0,9655683927	1	[illegible]
78	0,9487440748	39	0,9662496334	0	1,0000000000
77	0,9489330985	38	0,9669413546	+ 1	1,0010181540
76	0,9491585842	37	0,9676436405	2	[illegible]
75	0,9493580261	36	0,9683563759	3	[illegible]
74	0,9495925055	35	0,9690794452	4	[illegible]
73	0,9498417066	34	0,9698127330	5	[illegible]
72	0,9501055144	33	0,9705561237	6	[illegible]
71	0,9503838132	32	0,9713095020	7	[illegible]
70	0,9506764875	31	0,9720727522	8	[illegible]
69	0,9509834219	30	0,9728457590	9	[illegible]
68	0,9513045010	29	0,9736284069	10	[illegible]
67	0,9516390091	28	0,9744205803	11	[illegible]
66	0,9519886309	27	0,9752221639	12	[illegible]
65	0,9523514509	26	0,9760330421	13	[illegible]
64	0,9527278536	25	0,9768530995	14	[illegible]
63	0,9531180235	24	0,9776822206	15	[illegible]
62	[illegible]	23	[illegible]	16	[illegible]

	Volume.	t	Volume.	t	Volume.
7°	1,0180549481	+35°	1,0384871580	+53°	1,0596111625
8	1,0191604703	36	1,0396487783	54	1,0607914727
9	1,0202700808	37	1,0408124215	55	1,0619717243
0	1,0213836941	38	1,0419779685	56	1,0631518015
1	1,0225014647	39	1,0431455045	57	1,0643315890
2	1,0236223871	40	1,0443143158	58	1,0655109711
3	1,0247472459	41	1,0454848609	59	1,0666898528
4	1,0258756256	42	1,0466568903	60	1,0678680578
5	1,0270074107	43	1,0478302266	61	1,0690455315
6	1,0281424858	44	1,0490047745	62	1,0702221377
7	1,0292807353	45	1,0501804170	63	1,0713977614
8	1,0304220438	46	1,0513570419	64	1,0725722870
9	1,0315662958	47	1,0525345509	65	1,0737455991
0	1,0327135758	48	1,0537127693	66	1,0749175820
1	1,0338631684	49	1,0548916418	67	1,0760881204
2	1,0350155581	50	1,0560710528	68	1,0772570988
3	1,0361704294	51	1,0572508269	69	1,0784244017
4	1,0373276069	52	1,0584309085	70	1,0795899156

Le but principal de nos expériences fut de trouver le me de la plus grande densité de l'alcool absolu, pour faire dériver par approximation la température de sa ngélation. L'équation différentielle $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$ donne

$$0 = 0{,}0010151\,1488 + 0{,}0000061\,76816\,t$$
$$- 0{,}0000000577\,3757\,t^2,$$

par là

$$01511488 = -0{,}00617\,6816\,t + 0{,}000057\,73757\,t^2,$$

nt la racine $t = -89{,}5$ est celle qui s'approche le us du terme cherché : ce qu'on peut voir aussi en re- rdant les volumes calculés dans la table précédente, r on a

pour $t = -89$, $v = 0{,}9476857897$

pour $t = -90$, $v = 0{,}9476859971$

le dernier nombre un peu plus grand que le premier. Il s'ensuit aussi que la courbe qui représente la loi de la dilatation de l'alcool pur, a son point de conversion situé entre les abscisses de — 89° et — 90°, et que ce point est un peu plus proche de la dernière.

Ces recherches, dont j'ai déjà donné un aperçu rapide dans le tome XVI des *Annales de physique et de chimie* de M. Poggendorff, offrent un résultat très intéressant : savoir, qu'il n'est pas possible que le point de la congélation de l'alcool pur soit à une température plus élevée que de — 89,5, où le terme de sa plus grande densité est trouvé ; mais on ne peut pas savoir avec la même certitude à quelle température plus basse sa solidification commence. Cependant, par analogie avec les autres fluides, principalement avec l'eau, on peut conclure, avec assez de vraisemblance, que ce terme ne se trouve pas à plusieurs degrés au dessous de — 90° C. ; ainsi on le peut mettre, par approximation, à — 92° C. Par là, nous avons les températures suivantes de la solidification de l'alcool selon qu'il est plus ou moins pur :

1. Un bon cognac fut solidifié, ou perdit sa fluidité, selon les observations du capitaine Parry à l'île de Melvil, par un froid naturel de — 48°,5 C.

2. L'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,891 trouvée à 20° C. est à son maximum de desité à une température de — 56°,6 C. selon nos premières expériences exposées dans le mémoire déjà cité, et par conséquent on peut supposer par approximation son terme de solidification à . . . . — 58° C.

3. L'alcool presque pur, d'une pesanteur

[redacted]

pécifique de 0,798, gela, selon les observations de M. Hutton, à . . . . — 79° C.

4. L'alcool pur ou l'alcool absolu, d'une pesanteur spécifique de 0,791, est à son maximum de densité à une température au dessous de — 89°,4... C.; ainsi on peut, par approximation, mettre le terme de sa solidification à . . . . — 92° C.

12. *Carbure de soufre.*

Le carbure de soufre me semblait être un fluide très propre pour compléter la série de nos expériences, comme j'ai déjà dit dans mon premier Mémoire, page 106. Nous résolûmes donc d'examiner la loi de sa dilatation par la chaleur. M. L. Gmelin eut la bonté de nous fournir de ce fluide dans un état pur; j'en ai cherché la pesanteur spécifique, mais il m'est impossible de trouver maintenant la feuille sur laquelle j'avais écrit le résultat de cette expérience.

Nous nous servîmes de l'appareil *B*, et le grand froid pendant les derniers jours de janvier 1830 nous permit de mesurer les condensations de ce fluide jusqu'à plusieurs degrés au dessous de zéro. Pour cela, nous employâmes le procédé que j'ai décrit plus haut, savoir : un verre assez grand, rempli d'alcool ordinaire, fut mis dans un mélange de neige et d'acide sulfurique étendu d'eau. Ce mélange avait déjà été refroidi dans un plus grand vaisseau rempli de neige et de sel commun. De cette manière il nous fut possible de refroidir notre appareil jusqu'à 30 degrés C. au dessous de zéro; mais pour être tout-à-fait

sûrs d'être parvenus à une température stationnaire, et seulement très peu variable à volonté au dessus et au dessous du point cherché, nous ne commençâmes les observations qu'à — 25° C., puis à — 22°,5; et enfin à — 20° C., qui est le premier résultat dont nous avons fait usage pour le calcul. La manière de faire les expériences dont je vais parler est un peu différente de celle que nous avions employée précédemment; car la plupart de nos observations furent faites au dessous de zéro, parce que nous avions trouvé la juste méthode pour les faire avec assez de certitude. D'ailleurs nous avions négligé de recommencer une nouvelle série d'observations du terme de la congélation de l'eau; de sorte que nous ne pouvions pas, en calculant, prendre ce terme pour point de départ; et ainsi il fallait changer un peu la manière de calculer les valeurs trouvées, en montant et descendant du point de zéro. Cela fut d'autant plus difficile qu'il fallait enlever huit fois une quantité du fluide: deux fois pour les degrés au dessous et six fois pour ceux au dessus de zéro, à cause de la grande dilatation de ce fluide par la chaleur.

Pour l'appareil nommé B, dont nous avons aussi fait usage pour le carbure de soufre, nous avons :

$$a = 11955{,}98461538 57\ldots$$

Comme cette valeur est déterminée à 0° C. de température et $\theta = 23{,}45$ divisions marquées sur le tuyau du verre de cet appareil, et en mesurant la dilatation du carbure de soufre θ' fut trouvé $= 92{,}5$ il y a $92{,}5 - 23{,}45 = 69{,}05$ et ainsi

$$a = 12025{,}0346153857\ldots$$

Alors, comme j'ai expliqué déjà plus haut

$$\frac{1}{a} = 0{,}000083159843774 63\ldots$$

Pour trouver les valeurs de $1 + \Delta V$, il fallait commencer de $t = 0°$ et calculer selon la méthode employée pour tous les fluides, en nommant $1 + \frac{n'}{a} = A'$, et $A' + \frac{a + n''}{a(a + m')}(n'' - m') = A''$, etc. De ce même terme, savoir $t = 0°$, il fallait partir pour chercher les valeurs de $1 - \Delta V$, qui appartiennent aux degrés au dessous de zéro, en désignant $1 - \frac{n_{,}}{a} = A_{,}$ et $A_{,} - \frac{a + n_{,,}}{a(a + m_{,})}(n_{,,} - m_{,}) = A_{,,}$, etc. De cette manière nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Carbure de soufre.

[illegible]	$-n_{,,,}$	$-n_{,,,}-m_{,,}$	$A_{,,}-\frac{a+n_{,,,}}{a(a+m_{,,})}(n_{,,,}-m_{,,})$	$1-\delta t_{,,,}$	Volume.
,50	18,00	—103,00	0,9786535622	0,9994611080	0,978126173724
,00	5,50	— 90,50	0,9796723958	0,9994880526	0,979170855099
,25	— 7,75	— 77,25	0,9807523593	0,9995149972	0,980276691742
,00	—20,50	— 64,50	0,9817915695	0,9995419418	0,981341851909
,75	—34,25	— 50,75	0,9829122863	0,9995688864	0,982488539625
,25	—46,75	— 38,25	0,9839311200	0,9995958310	0,983553445587
,50	—60,00	— 25,00	0,9850110835	0,9996227756	0,984639813346
,00	—72,50	— 12,50	0,9860299171	0,9996497202	0,985684530755
[illegible]	$-n_{,,}$	$-n_{,,}-m_{,}$	$A_{,}-\frac{a+n_{,,}}{a(a+m_{,})}(n_{,,}-m_{,})$	$1-\delta t_{,,}$	Volume.
,50	52,00	—142,50	0,9860193339	0,9996497202	0,985673981286
,00	39,50	—130,00	0,9870487507	0,9996766648	0,986729603027
,00	27,50	—118,00	0,9880369906	0,9997036094	0,987744145779
,75	15,75	—106,25	0,9891046425	0,9997305540	0,988838132056
,75	—11,25	— 79,25	0,9912281824	0,9997844432	0,991014516422
,00	—38,50	— 52,00	0,9934723107	0,9998383324	0,993311698499
,60	—52,10	— 38,40	0,9945923161	0,9998652770	0,994458321685
,00	—64,50	— 26,00	0,9956594975	0,9998922216	0,995512191871

$t_,$	$\theta_,$	$-n_,$		$1-\frac{n_,}{a}$	$1-\delta t_,$	
$-4°$	39,75	−32,75		0,9956593182	0,9996922216	0,9
-2	[illegible]	−[illegible]		[illegible]	[illegible]	0,9
0	93,5	0,00		1,0000000000	1,0000000000	1,0
t'	θ'	n'		$1+\frac{n'}{a}$	$1+\delta t'$	
5	159,25	[illegible],75		1,0055500185	1,0001347230	1,
6	173,75	81,25		1,0067567373	1,0001616676	1,
t''	θ''	n''	$n''-m'$	$A'+\frac{a+n''}{a(a+m')}(n''-m')$	$1+\delta t''$	
6	40,00	−32,50	15,00	1,0064139822	1,0001616676	1,
10	[illegible],75	2,25	65,75	1,0118475045	[illegible]	1,
15	161,25	68,75	134,25	1,0163385837	1,0004011690	1,
16	[illegible],75	[illegible],25	147,75	1,0179[illegible]	[illegible]	1,
t'''	θ'''	n'''	$n'''-m''$	$A''+\frac{a+n'''}{a(a+m'')}(n'''-m'')$	$1+\delta t'''$	
16	40,50	−32,0	15,50	1,0179963977	1,0004311136	1,
20	95,75	3,25	68,75	1,0226859327	1,00[illegible]	1
25	[illegible],00	71,[illegible]	137,00	[illegible]	[illegible]	1,
26	178,50	86,00	151,50	1,0297196072	[illegible]	1,
t^{iv}	θ^{iv}	n^{iv}	$n^{iv}-m'''$	$A'''+\frac{a+n^{iv}}{a(a+m''')}(n^{iv}-m''')$	$1+\delta t^{iv}$	
30	88,00	− 4,50	70,00	1,0345111098	1,0000083380	1
35	158,00	65,50	140,00	1,0405554485	1,0009430610	1
t^{v}	θ^{v}	n^{v}	$n^{v}-m^{iv}$	$A^{iv}+\frac{a+n^{v}}{a(a+m^{iv})}(n^{v}-m^{iv})$	$1+\delta t^{v}$	
[illegible]	117,00	24,50	71,25	1,0467248278	1,00407[illegible]	1
[illegible]	187,50	95,00	141,75	[illegible]	1,0012[illegible]	1
t^{vi}	θ^{vi}	n^{vi}	$n^{vi}-m^{v}$	$A^{v}+\frac{a+n^{vi}}{a(a+m^{v})}(n^{vi}-m^{v})$	$1+\delta t^{vi}$	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	72,00	1,[illegible]1838168	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	146,25	1,[illegible]7165587	[illegible]	
t^{vii}	θ^{vii}	n^{vii}	$n^{vii}-m^{vi}$	$A^{vi}+\frac{a+n^{vii}}{a(a+m^{vi})}(n^{vii}-m^{vi})$	$1+\delta t^{vii}$	
69	107,50	15,00	74,50	1,0723519198	1,0016166[illegible]	1
[illegible]	[illegible],00	90,50	[illegible]	1,0780765964	[illegible]	1

Comme pour l'alcool, la table précédente donne moyens de s'assurer de l'exactitude des résultats des servations, avant et après les enlèvements d'une quant convenable du fluide, c'est-à-dire qu'il y a quatre

deux valeurs correspondantes, deux fois au dessus et deux fois au dessous de zéro, les premières sont :

Première comparaison.

1	$t = 16°.$	$V = 1{,}018412518458$
2	$t = 16°.$	$V' = 1{,}018425265540$
	Différence	$= + 0{,}000012747082$

Seconde comparaison.

1	$t = 6°.$	$V = 1{,}006919497252$
2	$t = 6°.$	$V' = 1{,}006806693945$
	Différence	$= - 0{,}000114803307$

Les différences sont de signes opposés : ce qui prouve bien que la méthode n'est pas soumise à une erreur constante ; mais il faut avouer que la dernière différence est plus grande qu'à l'ordinaire, et ainsi il s'ensuit qu'une des observations pour 6° n'est pas aussi exacte qu'on le désire. Maintenant il est impossible de trouver la cause de l'erreur, qui d'ailleurs ne peut influer que très peu sur le résultat entier ; et ainsi il faut prendre la moyenne des deux valeurs dont on ne peut pas distinguer la plus juste. Les résultats correspondans au dessous de zéro sont les suivans.

Troisième comparaison.

1	$t = 4°.$	$V = 0{,}995512191871$
2	$t = 4°.$	$V' = 0{,}995512012630$
	Différence	$= - 0{,}000000179241$

Quatrième comparaison.

1	$t = 13°$.	$V = 0,98568453o735$
2	$t = 13°$.	$V' = 0,9856739512 86$
	Différence =	$-\ 0,0000105 79449$

Les différences sont toutes deux négatives, mais en même temps très petites : principalement la première, qui ne surpasse pas de beaucoup l'unité du septième ordre des décimales.

Pour former les équations de condition, nous avons employé toutes les valeurs contenues dans la table, en prenant les moyennes arithmétiques de celles qui sont doubles. Ainsi, en calculant nous avons trouvé l'expression analytique pour la dilatation du carbure de soufre par la chaleur, ou pour l'accroissement de son volume, le volume de ce fluide à 0° du thermomètre centésimal pris pour l'unité :

$$\Delta V = 0,0011256906389 68\, t + 0,0000017150493 47\, t^2 + 0,000000001211660765 69\, t^3.$$

Je fus extrêmement surpris de voir que cette équation ne contenait aucun terme négatif et s'écartait par là de toutes les précédentes. Maintenant, si l'on fait la comparaison de celle-ci avec celles qui ont été trouvées pour les autres fluides que nous avons examinés, on découvre la plus grande ressemblance entre la courbe de la dilatation de l'huile grasse et du carbure de soufre, et il est même très vraisemblable que toutes deux eussent reçu la même forme, si nous avions voulu chercher un quatrième terme pour celle du carbure de soufre : ce qui ne fut pas

ıire pour ce fluide dont le point d'ébullition est ıs. Une chose surprenante, c'est la ressemblance oi de dilatation de ces deux fluides, dont une parıstituante (le carbone) est la même. Les valeurs ·es par l'observation et par le calcul sont mises ble dans la table suivante :

Carbure de soufre.

Volum. calculés.	Volum. observés.	Différences.
0,9781625137	0,9781261737	+ 0,0000363400
0,9792226998	0,9791708551	+ 0,0000518447
0,9802861781	0,9802766917	+ 0,0000094864
0,9813529555	0,9813418519	+ 0,0000111036
0,9824230394	0,9824885396	— 0,0000655002
0,9834964371	0,9835334455	— 0,0000370085
0,9845731559	0,9846395133	— 0,0000663574
0,9856532030	0,9856792410	— 0,0000260380
0,9867365857	0,9867296030	+ 0,0000069827
0,9878233112	0,9877441458	+ 0,0000791654
0,9889133868	0,9888381320	+ 0,0000752548
0,9910361767	0,9910145164	+ 0,0000216603
0,9933073362	0,9933116985	— 0,0000043623
0,9944142716	0,9944583217	— 0,0000440501
0,9955246007	0,9955121022	+ 0,0000124985
0,9977554692	0,9977009160	+ 0,0000545532
1,0000000000	1,0000000000	— 0,0000000000
1,0056714808	1,0056863904	— 0,0000149096
1,0068161473	1,0068630956	— 0,0000469483
1,0114296229	1,0115197778	— 0,0000901549
1,0172753350	1,0172495584	+ 0,0000257766
1,0184550658	1,0184188920	+ 0,0000361738
1,0232095258	1,0232350489	— 0,0000255231
1,0292331040	1,0231795741	+ 0,0000535299
1,0304486261	1,0304409871	+ 0,0000076390
1,0353469784	1,0353473438	— 0,0000003654
1,0415520577	1,0415167367	+ 0,0000353210
1,0478492508	1,0478529711	— 0,0000037203
1,0542394662	1,0541256431	+ 0,0001138231
1,0607236129	1,0606107810	+ 0,0001128319
1,0673025994	1,0672958805	+ 0,0000067189
1,0739773347	1,0740855654	— 0,0001082307
1,0807487273	1,0809662597	— 0,0002175324

différences changent de signes : ce qui prouve la se du calcul ; d'ailleurs elles ne sont pas plus

grandes que les erreurs ordinaires de l'observation. Il y a 18 différences positives et 14 négatives; la somme des premières = 0,0007507038, et celle des dernières = 0,0007507000, par l'addition on obtient + 0,0000000038, et ainsi les différences s'évanouissent presque entièrement. Alors, comme la formule est d'une exactitude suffisante, j'ai calculé la dilatation de ce fluide pour tous les degrés du thermomètre centésimal depuis − 50° jusqu'à + 70° C. l'unité étant prise à 0° C. Les valeurs sont contenues dans la table suivante.

Volumes du carbure de soufre.

t	Volume.	t	Volume.	t	Volume.
−50°	0,9478316338	−19°	0,9792226998	+12°	1,0137573485
49	0,9488164414	18	0,9802861780	13	1,0149264836
48	0,9497853230	17	0,9813529555	14	1,0160991434
47	0,9507552867	16	0,9824230394	15	1,0172753350
46	0,9517293568	15	0,9834964371	16	1,0184550658
45	0,9527064838	14	0,9845731559	17	1,0196383430
44	0,9536867353	13	0,9856532050	18	1,0208251738
43	0,9546700932	12	0,9867365856	19	1,0220155657
42	0,9556565706	11	0,9878233112	20	1,0232095258
41	0,9566461728	10	0,9889133868	21	1,0244070615
40	0,9576389071	9	0,9900068199	22	1,0256081797
39	0,9586347806	8	0,9911036176	23	1,0268128880
38	0,9596338007	7	0,9922037873	24	1,0280211937
37	0,9606359746	6	0,9933073362	25	1,0292331040
36	0,9616413097	5	0,9944142713	26	1,0304486261
35	0,9626498131	4	0,9955246006	27	1,0316677673
34	0,9636614922	3	0,9966393308	28	1,0328905349
33	0,9646763542	2	0,9977554692	29	1,0341169362
32	0,9656944065	1	0,9988780231	30	1,0353469784
31	0,9667146560	0	1,0000000000	31	1,0365806688
30	0,9677401104	+1	1,0011284068	32	1,0378180146
29	0,9687677767	2	1,0022582511	33	1,0390590232
28	0,9697986624	3	1,0033825400	34	1,0403037018
27	0,9708327746	4	1,0045302808	35	1,0415520577
26	0,9718701208	5	1,0056714808	36	1,0428040982
25	0,9729107076	6	1,0068161473	37	1,0440598304
24	0,9739545430	7	1,0079642874	38	1,0453192617
23	0,9750016341	8	1,0091159086	39	1,0465823994
22	0,9760519880	9	1,0102710180	40	1,0478492508
21	0,9771056121	10	1,0114296229	41	1,0491198230
20	0,9781625136	11	1,01259175	42	1,0503941234

[redacted]

Volume.	t	Volume.	t	Volume.
,0616721892	+53°	1,0646585659	+62°	1,0766742419
[illegible]	54	[illegible]	63	[illegible]
,0642394662	55	1,0673026994	64	1,0793866726
[illegible]	56	[illegible]	65	[illegible]
,0668218022	57	1,0699609528	66	1,0821146847
[illegible]	58	[illegible]	67	[illegible]
,0694192254	59	1,0726346841	68	[illegible]
[illegible]	60	[illegible]	69	[illegible]
,0720517939	61	1,0753258518	70	[illegible]
[illegible]				

isant les expériences avec des fluides dont le point tion est plus bas que celui de l'eau pure, nous ıbservé le phénomène singulier que ces fluides ıs dans des thermomètres avec des tuyaux étroits : être chauffés à plusieurs degrés au dessus de ›int d'ébullition sans bouillir. Cette chose n'est t-à-fait neuve, mais je doute que d'autres physi- ent déjà fait un aussi grand nombre d'observa- ; les aient poussées jusqu'à de si hautes tempéra- ıe nous. Ainsi, nous avons continué de chauffer sulfurique jusqu'à 42° C., et une fois même jus- esque 50° C.; le pétrole rectifié jusqu'à 100° C. rbure de soufre jusqu'à 65° C., quoique les points ition de ces trois fluides soient pour le premier 5, pour le second = 85°,5, et pour le troisième = La cause de ce phénomène surprenant, selon moi, ıas autre que l'adhésion aux parois du tuyau d'une e de fluide très longue et extrêmement mince (dont ıe est très petite en proportion de la surface) et la lté de l'évaporation à sa partie supérieure dans ace si étroit, ainsi que je l'ai dit déjà dans mon ır Mémoire, pag. 342.

Qu'il me soit permis de faire observer en passant que je n'ai pas oublié la recherche du point de la plus grande densité du carbure de soufre : ce qui fut le but principal de nos expériences sur la dilatation de l'alcool pur. Selon le résultat du calcul, le carbure de soufre n'a pas un maximum de densité, et ainsi n'est pas soumis à une augmentation de volume en devenant solide, de même que l'huile grasse dont la dilatation a la plus grande ressemblance avec celle du carbure de soufre. L'équation différentielle

$$\frac{d.\Delta V}{dt} = 0 = 0{,}112569 + 0{,}0003430098\,t + 0{,}0000000363498\,t^2$$

n'a que des racines impossibles pour toutes les valeurs de $-t$, et c'est pour cela qu'on ne peut pas, de la manière employée pour l'alcool pur, trouver, par approximation, le point de congélation de ce fluide.

Les recherches que jusqu'ici j'ai eu l'honneur de faire connaître sont d'une grande importance pour la thermométrie. On sait bien que les thermomètres à mercure sont d'une exactitude suffisante pour les températures entre environ — 25° C. et + 100° C.; et les recherches excellentes de MM. Dulong et Petit, dont j'ai parlé plus haut, ont donné aux physiciens un instrument aussi utile que commode pour mesurer les degrés de la chaleur jusqu'au point d'ébullition du mercure. C'est ainsi que la thermométrie, pour la mesure des températures entre — 25° et + 350° C., peut être considérée comme parfaite. Mais il n'existe pas un instrument même passablement exact pour mesurer les degrés de froid qui s'obser-

nt ordinairement tous les hivers dans les régions bo-
ales bien cultivées et assez peuplées, où l'industrie et
ême la science commencent à fleurir; ni à plus forte
ison dans celles où, par un rare amour des sciences,
uelques voyageurs célèbres ont fait un triste séjour. On
sert bien des thermomètres à alcool; mais, sans parler
tous les autres exemples, il est bien sûr qu'aucun
ysicien n'a lu sans un profond regret les plaintes du
pitaine Parry sur l'inexactitude des thermomètres à
cool dont il se servait pour ses observations météorolo-
ques à Port-Bowen. Ces thermomètres présentaient une
férence qui n'était pas moindre que de 17° F., et même
ux dont le capitaine Franklin se servait, faisaient voir
e différence de 8° F. dans un froid beaucoup moindre
e celui qui a été mesuré par son compatriote. Ainsi
mme M. Parry se servait de dix thermomètres faits par
s artistes anglais les plus célèbres, que doit-on penser
ceux qui sont faits par des mécaniciens ordinaires?
Cependant, d'après nos recherches, il est tout clair
ue l'alcool n'est pas un fluide absolument convenable
our la construction des thermomètres, et on s'en sert
ulement par une coutume usitée depuis long-temps.
es artistes qui font les thermomètres, ne peuvent pas
ux-mêmes exécuter la rectification difficile de l'alcool
ur, et d'ailleurs ce fluide conservé plusieurs jours, dans
n verre même assez bien fermé, ou exposé peu de temps
l'air atmosphérique, attire une quantité de vapeurs
queuses, se mêle avec un peu d'eau et perd son expan-
ion régulière par la chaleur. C'est à cause de cela que
Parry a trouvé les thermomètres à alcool colorés moins
ûrs que ceux à alcool non coloré; et je suppose qu'un

froid intense cause une séparation de l'alcool pur et de l'eau qu'il contient, qu'ainsi la substance perd une grande partie de sa fluidité : ce que nous avons observé pour l'alcool commun déjà à — 25° jusqu'à — 30° C.

Ainsi le pétrole rectifié est beaucoup plus convenable pour la fabrication des thermomètres, comme je l'ai dit dans mon premier Mémoire, page 354; mais le meilleur fluide pour cet objet, c'est sans doute le carbure de soufre. La rectification du pétrole et la fabrication du carbure de soufre peuvent être exécutées par tout chimiste d'une habileté ordinaire, et ces deux fluides, s'ils sont bien faits et convenablement conservés, n'éprouvent aucune altération. Le point de congélation du pétrole est, selon mes recherches, au dessous de — 71° C. et celui du carbure de soufre peut être encore plus bas; du moins personne ne pouvait jusqu'à présent faire geler ni l'un ni l'autre par le froid artificiel le plus intense.

Alors, quand on veut comparer ces trois fluides, pour juger lequel est le plus propre à la construction des thermomètres, il faut distinguer :

1. A l'égard de la pureté le carbure de soufre a la préférence, parce que, bien fabriqué, il est toujours de la même qualité; le pétrole a le second rang, parce qu'il peut être plus ou moins rectifié; l'alcool a le dernier rang, parce qu'il est extrêmement difficile de le faire absolument pur et qu'il change de qualité par l'influence de l'humidité atmosphérique.

2. Si l'on considère la grandeur de la dilatation, ou l'augmentation absolue de volume par la chaleur, le carbure de soufre a le premier rang, l'alcool le second et le pétrole rectifié le troisième; car la comparaison pour

lonne les rapports 60723 : 56071 : 52652. Il est
, à la vérité, que cette qualité n'est presque d'au-
nportance, car la dilatation du pétrole est plus
que celle du mercure, et ainsi suffisante pour la
ction des thermomètres ; cependant, pour des
également larges, la boule peut être d'autant plus
ue la dilatation du fluide contenu est plus grande,
ermomètre devient d'autant plus sensible que la
st plus petite.

n ce qui concerne la régularité de la dilatation,
ure de soufre a le premier rang, le pétrole le se-
: l'alcool le troisième, comme on peut le voir en
nt les formules analytiques pour l'augmentation
volume. Pour le carbure de soufre

$$\Delta V = 0{,}0011256\,t + 0{,}0000001715\,t^2 + 0{,}00000000121166\,t^3$$

r le pétrole

$$\Delta V = 0{,}00098855\,t + 0{,}00000002120\,t^2 - 0{,}0000000002676\,t^3 + 0{,}000000000019507\,t^4$$

r l'alcool par

$$\Delta V = 0{,}00101511\,t + 0{,}0000030884\,t^2 - 0{,}0000000019245\,t^3$$

le premier terme contient pour le carbure de sou-
resque toute l'augmentation de volume. La valeur
e du premier terme et de la somme des autres est
entée par la table suivante :

Pour 10 degrés centésimaux.

	Premier terme.	Somme des autres termes.	Dif
Carbure de soufre	= 0,011256	0,00017271	0,0
Pétrole	= 0,009885	0,00018725	0,0
Alcool pur......	= 0,010151	0,00028996	0,0

Pour 100 degrés centésimaux.

Carbure de soufre	= 0,112560	0,018361	0,0
Pétrole	= 0,098855	0,013950	0,0
Alcool pur......	= 0,101511	0,011639	0,0

On voit par là que le premier terme est toujou plus grande influence sur l'augmentation de volu le carbure de soufre, et qu'il surpasse de plus la des autres termes. D'ailleurs, comme les trois te la formule pour la dilatation du carbure de sou positifs, on peut, sans beaucoup de peine, tro moyen pour obtenir une graduation assez exacte chelle d'un thermomètre rempli de ce fluide.

4. Le point d'ébullition est le plus haut pou trole et le plus bas pour le carbure de soufre, résulte que le dernier fluide est le moins convenal la construction des thermomètres. Cela est vra comme de tels thermomètres ne peuvent être qu'à la mesure de températures très basses, je c cet argument n'est pas de grande importance. D' il résulte de nos expériences qu'on peut gradu échelle jusqu'à 65° C., et peut-être même jusqu' car en échauffant notre appareil de la forme d'u momètre jusqu'à 65° C., nous n'avons observ signe d'une ébullition commençante.

it de ces recherches que des thermomètres à pé-
et principalement à carbure de soufre, doivent
ne grande préférence sur les thermomètres usuels
, pour mesurer les degrés d'un froid intense, prin-
ient au dessous du terme de la congélation du
e, et je souhaite beaucoup que de tels thermomè-
ui ne sont ni chers ni difficiles à fabriquer, soient
employés pour ladite mesure, soit pour la météo-
, soit pour d'autres recherches scientifiques, dans
gions où cela est possible par l'intensité du froid
l.

sait bien que par la méthode ordinaire de graduer
le des thermomètres à mercure, savoir : de cher-
s deux points fixes et de diviser l'espace qui existe
ux en 100 parties, n'est pas applicable aux ther-
tres à fluides, dont la ligne de dilatation n'est pas
oite, mais une courbe. Ainsi les degrés au dessus
o deviennent successivement plus grands, et ceux
ssous de ce terme successivement plus petits,
e les ordonnées de la courbe de leur dilatation.
our cela que j'ai parlé dans mon premier Mémoire,
32, de la grandeur des différences entre les degrés
, employés ordinairement dans les thermomètres à
, et les degrés inégaux qui seuls sont justes. Pour
répéter ici une chose qui est déjà dite dans ce mé-
, et qui n'est nullement inconnue aux physiciens,
x plutôt communiquer ici les moyens pratiques
a graduation des thermomètres à alcool pur, à pé-
t à carbure de soufre.

uppose premièrement que les tuyaux de tous ces
omètres soient d'un calibre absolument exact, ou

au moins sans inexactitude appréciable, et deuxièm
que sur dix degrés consécutifs la différence entre c
d'entre eux soit trop petite pour qu'on y ait égard
la méthode facile que je vais proposer, seulement
la pratique, suffira pour la construction d'échelles
mométriques assez justes. Pour cela il faut cher
terme du zéro de la manière connue, après cela le
de 10° C. en échauffant le thermomètre à graduer
semble un thermomètre à mercure bien examiné,
moyen d'une assez grande quantité d'eau; et e
point de 10° au dessous de zéro, en les mettant de la
manière dans un verre rempli d'une assez grande
tité d'alcool ordinaire, refroidi par un mélange f
fique. On peut savoir à l'instant même si cette opér
été exécutée avec une exactitude suffisante, parce
longueur de l'échelle trouvée pour les 10 degrés a
sous de zéro, doit être un peu plus petite que c
dessus pour le même nombre de degrés. Alors,
prend la longueur de l'échelle du zéro jusqu'à 10° C
unité, les longueurs des espaces de dix en dix degrés

1° pour l'alcool pur,

depuis 0°	jusqu'à 10°	=	1,000000
10	20	=	1,010830
20	30	=	1,022041
30	40	=	1,033227
40	50	=	1,045154
50	60	=	1,056835
60	70	=	1,067534

depuis 0°	jusqu'à	10°	= 1 —	0,009721
— 10	—	20	= 1 —	0,018707
— 20	—	30	= 1 —	0,026863
— 30	—	40	= 1 —	0,034065
— 40	—	50	= 1 —	0,040198
— 50	—	60	= 1 —	0,045149
— 60	—	70	= 1 —	0,048803
— 70	—	80	= 1 —	0,050801
— 80	—	90	= 1 —	0,051518
— 90	—	100	= 1 —	[illegible]

2° pour le pétrole rectifié,

depuis 0°	jusqu'à 10°	=	1,000000
10	20	=	1,010[illegible]
20	30	=	1,020718
30	40	=	1,031332
40	50	=	1,042154
50	60	=	1,05[illegible]
60	70	=	1,06[illegible]

depuis 0°	jusqu'à	10°	= 1 —	0,009[illegible]
— 10	—	20	= 1 —	0,018[illegible]
— 20	—	30	= 1 —	0,026[illegible]
— 30	—	40	= 1 —	0,033596
— 40	—	50	= 1 —	0,03[illegible]
— 50	—	60	= 1 —	0,04[illegible]

3° pour le carbure de soufre,

depuis 0°	jusqu'à 10°	=	1,000000
10	20	=	1,0[illegible]
20	30	=	1,0[illegible]

depuis 30°	jusqu'à 40°	=	1,036007
40	50	=	1,048735
50	60	=	1,061858

depuis 0°	jusqu'à — 10°	=	1 — 0,010961
— 10	— 20	=	1 — 0,021590
— 20	— 30	=	1 — 0,031895
— 30	— 40	=	1 — 0,041882
— 40	— 50	=	1 — 0,060936

Il n'est pas impossible, ni même très difficile, de mesurer ces différences pour des échelles thermométriques assez longues par un micromètre ou un nonius un peu fin, et de construire par ce moyen des thermomètres exacts et justes pour les températures les plus basses.

Rapport fait à l'Académie, d'après la demande de M. le Ministre des Finances, sur les papiers destinés à prévenir le lavage des papiers timbrés et la falsification des Actes publics ou privés.

(Commissaires, MM. Gay-Lussac, Dulong, de la section de Physique, et tous les membres de la section de Chimie, MM. Deyeux, Thenard, d'Arcet, Chevreul, Robiquet; Dumas, rapporteur.)

Il y a quelques années, une commission, choisie dans le sein de l'Académie, s'est occupée avec une attention fort sérieuse, de l'examen des moyens propres à préve-

falsification des actes publics ou privés; en même
ı elle a étudié avec soin les méthodes par lesquelles
inistration peut s'opposer au blanchîment du vieux
r timbré, qui s'exécute, on le sait, sur une
le échelle, et qui permet de livrer au commerce, à
rix, des papiers timbrés qu'on fait servir ainsi plu-
fois, au grand détriment du fisc.

ır s'opposer à la falsification des actes publics ou
ı, cette commission avait proposé l'emploi d'une
indélébile faite en délayant l'encre de Chine dans
au acidulée par l'acide muriatique.

ur empêcher le lavage des vieux papiers timbrés,
vait conseillé de recouvrir ces papiers d'une vignette
e au tour à guillocher, en se servant, pour son
ession, d'une encre délébile qui aurait pour base
e ordinaire elle-même, convenablement épaissie.

que la commission avait admis, une expérience
ieure est venue le confirmer.

écriture tracée sur le papier ordinaire, avec son en-
ndélébile, a non seulement résisté à tous les efforts
lsification tentés par les personnes intéressées à faire
ıloir d'autres moyens de sûreté, mais de plus, elle
iit subir aucune altération appréciable aux papiers
esquels elle est déposée depuis six ans.

s vignettes délébiles, imprimées sur le papier ordi-
, se sont parfaitement effacées sous les influences
bles de détruire l'écriture ordinaire, quand ces vi-
es ont été imprimées avec la boue d'encre épaissie,
ne l'Académie l'avait recommandé.

rôle de l'Académie pouvait donc paraître terminé,
qu'il ne restait à vaincre que des difficultés purement

techniques ou administratives qui ne sont pas de son ressort. Cependant, six années se sont écoulées depuis qu'elle a donné son approbation aux moyens qu'on vient d'indiquer, sans que rien autorise à dire que le rapport de la commission ait porté ses fruits.

Ne serait-ce point que lorsqu'on réclame une garantie contre les faussaires, on est disposé à s'exagérer le dommage matériel qu'ils causent à la société ? Ne serait-ce point que s'il s'agit d'appliquer un remède préventif, avant d'en accepter l'embarras ou la dépense, on se livre à des calculs plus froids, et que rassuré par leurs résultats, on évalue trop bas alors les avantages qu'on doit espérer des moyens de sûreté qu'on avait sollicités avec tant d'instance ?

Sans doute, on peut être rassuré quand on voit que les falsifications d'écriture sont presque toujours reconnues, si elles portent sur des papiers de commerce ou sur des actes qui intéressent les particuliers ; mais doit-on oublier qu'elles échappent souvent à l'œil de la justice, lorsqu'il est question de pièces administratives, de passeports, ou, en général, de papiers qui ne peuvent être soumis qu'à des vérifications rapides ?

Toutes les craintes s'évanouissent, quand on se rappelle que la juste terreur qu'inspirent les investigations de la chimie, la menace d'une peine infamante, sont là pour arrêter la main du faussaire ; mais ces craintes reparaissent plus vives, quand on songe à l'extrême facilité avec laquelle on peut effacer l'encre ordinaire sur le papier ordinaire, à la facilité avec laquelle on se procure les agens chimiques nécessaires à l'exécution des faux,

tentations continuelles auxquelles succombe, tôt ou tard, une conscience déjà pervertie.

Admettons d'ailleurs que tous les faux soient reconnus, que tous les faussaires soient démasqués, soient punis ! La fortune publique, les fortunes privées seront garanties ; l'application des lois aura son cours ; mais la morale sera-t-elle satisfaite ? Non, sans doute, et il n'en faudrait pas moins chercher des moyens qui, en rendant les faux impossibles, vinssent opposer aux faussaires d'insurmontables obstacles, ou qui, en les rendant très difficiles, vinssent les obliger à ces longs tâtonnemens, à ces longs préparatifs, pendant lesquels une hésitation salutaire descendrait dans leur âme et les ramènerait à de meilleures pensées.

C'est probablement en se laissant guider par des considérations de cette nature, que M. le garde-des-sceaux, venant demander à la science des armes contre un abus si déplorable des lumières que la science répand dans la société, plaçait en première ligne, en 1826, la découverte d'un moyen propre à prévenir la falsification des actes publics ou privés.

Mais, en même temps, il appelait l'attention de l'Académie sur un fait d'un autre ordre, le blanchîment des vieux papiers timbrés.

Quelques années se sont écoulées depuis que l'Académie, répondant aux vœux de M. le ministre de la justice, lui fit connaître, sur ces deux points, les résultats de son expérience.

Depuis lors, l'administration semblait avoir perdu de vue ces graves intérêts, quand une lettre de M. le ministre des finances est venue récemment montrer qu'elle

cherchait à mettre en pratique les conseils de l'Académie, en ce qui concerne la fabrication du papier timbré.

Mais M. le ministre des finances, convaincu sans doute que l'encre indélébile dont l'Académie avait publié la recette, suffisait pour empêcher les faux à l'avenir, s'est préoccupé plutôt de la nécessité de protéger les intérêts du fisc, que du besoin de s'opposer à la falsification des actes publics ou privés.

Il consulte donc l'Académie sur les essais tentés par la direction de l'enregistrement et des domaines, et il demande si les papiers qu'elle a fabriqués peuvent empêcher le lavage des vieux papiers timbrés, et subsidiairement les faux par altération d'écriture, plaçant ainsi au second rang la question que M. le garde-des-sceaux mettait au premier.

L'Académie comprendra facilement qu'en donnant à M. le ministre de la justice les moyens de prévenir les faux, et subsidiairement de s'opposer au lavage des vieux papiers timbrés, on répond aussi aux questions que M. le ministre des finances nous adresse.

En effet, l'opération du lavage des papiers timbrés ne peut se faire qu'en fabrique, et par des moyens économiques; car la feuille de papier timbré à blanchir coûte quelque chose; et une fois blanchie, elle se vend moins cher que le papier timbré neuf. Un léger obstacle suffirait donc pour faire cesser ce commerce.

Il n'en est plus ainsi des faux en écriture publique ou privée : ici les obstacles les plus grands sont nécessaires, car l'honneur, la fortune des citoyens, la paix publique elle-même, peuvent être sans cesse menacés. Ici toutes les ressources de la science et des arts doivent

car il ne s'agit plus de s'opposer à ces lava-
iques dont on vient de parler, mais bien de
bileté de gens qu'un grand intérêt excite, et
nent pas de consacrer beaucoup de temps,
d'adresse à l'accomplissement de leurs cou-

tre nouvelle commission, de même que l'an-
elle cru convenable de placer au premier rang
des faux en écriture et s'est-elle laissé diri-
point de vue, dans l'examen des papiers qui
oumis.

nsé qu'elle ne pouvait se renfermer dans les
iquées par la lettre de M. le ministre des
le a cru qu'un rapport général était indispen-
e s'est dévouée à un travail long et minutieux
sommes demeurés plus particulièrement char-
Arcet et moi.

: donc entourée de toutes les lumières, elle a
n seulement les organes officiels de l'adminis-
ais aussi tous les particuliers qui pouvaient
eur expérience.

qu'au moment où, éclairés par des discussions
es et répétées, tous les membres de la com-
omposée de MM. Gay-Lussac, Dulong, et de
de chimie toute entière, se sont rangés à un
vis, qu'elle a cru pouvoir soumettre à l'Acadé-
pport général sur les questions qui lui étaient
que la nature des choses a dû soulever pen-
rs de ses délibérations et de ses expériences.

§ I. *Examen du papier proposé par l'administration de l'enregistrement et des domaines.*

Le papier timbré, actuellement en usage, porte trois signes distinctifs : au milieu de la feuille, les armes de France en filigrane ; au sommet et à gauche, un timbre sec et un timbre à l'encre grasse.

Rien de plus illusoire que ce système de précautions. En effet, toute écriture délébile, c'est-à-dire en encre ordinaire, déposée sur un papier timbré, pourra facilement être effacée en totalité, sans laisser de traces et sans que les trois timbres que la feuille porte éprouvent la moindre altération.

Mais si les timbres étaient délébiles, c'est-à-dire s'ils étaient formés d'une encre identique avec celle qui forme l'écriture, ou plutôt si le papier timbré était couvert tout entier d'un dessin imprimé avec de l'encre ordinaire, on ne pourrait plus blanchir l'écriture sans effacer ce dessin lui-même ; et dès-lors le papier timbré perdrait son caractère distinctif : il n'existerait plus.

Ainsi, loin de revêtir le papier timbré de timbres inaltérables, il faut au contraire l'armer de timbres qui soient altérables dans une juste mesure.

Ainsi notre papier actuel n'a rien en soi qui puisse prévenir les lavages et à plus forte raison les faux en écriture. L'administration des domaines le reconnaît, mais elle voudrait combiner le système de précautions que l'ancienne commision proposait, et l'emploi du papier à la forme : ce qui a fait naître toute la série d'essais qui nous ont été adressés par M. le ministre des finances.

La commision avait proposé en effet d'épaissir la boue l'encre ordinaire, et d'imprimer à son aide, sur le papier destiné au timbre, un dessin gravé sur un cylindre en cuivre, au moyen du tour à guillocher. Ce papier de sûreté, muni d'un timbre sec officiel, eût offert à l'état la plus parfaite garantie. Les lavages auraient cessé à l'instant.

Mais l'administration du timbre, qui a constamment employé le papier fait feuille à feuille, à la main : celui qu'on nomme le *papier à la forme*; l'administration du timbre a pu hésiter, en voyant que le système d'impression indiqué par l'Académie entraînait l'emploi du papier fait à la machine, du *papier continu*; elle s'est fortement préoccupée d'une innovation qui lui a paru grave; elle s'est demandé si, sans renoncer au papier à la forme, elle ne pourrait point appliquer le système proposé par l'Académie.

Elle a donc cherché un moyen d'impression applicable au papier en feuille, et après avoir éliminé l'impression en taille-douce, l'impression lithographique, comme étant des moyens trop coûteux, elle s'est arrêtée à l'emploi des procédés de l'impression ordinaire de la typographie.

Ainsi, tandis que la commission, en conseillant l'emploi d'une vignette gravée en creux sur un cylindre de cuivre, se trouvait amenée à conseiller l'emploi du papier continu, l'administration, en cherchant à conserver son papier habituel fait à la forme, feuille à feuille, s'est trouvée conduite à son tour à faire usage d'un dessin gravé en relief et tiré à la presse typographique.

Ce qui avait décidé la commission dans son choix, c'est

que l'on est certain, d'après ce qui se passe dans l'industrie, qu'une encre aqueuse peut s'imprimer fort économiquement sur du papier continu, au moyen des cylindres.

L'administration a pensé qu'elle pourrait combiner l'emploi des procédés typographiques avec l'économie du tirage; mais en renonçant au papier continu, elle a dû modifier l'encre proposée par l'Académie.

En effet, quand on essaie avec des caractères en relief de tirer des épreuves à l'aide d'une encre aqueuse, on obtient des résultats si défectueux, qu'on trouve bientôt nécessaire de modifier cette encre. Comme on sait, l'imprimeur typographe fait usage d'une encre grasse, et tout naturellement l'administration a cherché dans l'introduction d'un corps gras ou d'un vernis, un remède aux difficultés qui l'arrêtaient.

Mais comme l'encre ordinaire, broyée avec un vernis ou un corps gras, résisterait trop à l'action du chlore, et en général à celle des agens qui l'altèrent quand elle est pure, il a fallu corriger ce défaut, et l'on y est parvenu à l'aide d'une forte addition de craie.

Ansi, l'encre de l'administration s'est trouvée composée, en définitive, de craie, de boue d'encre et de vernis; c'est ce que nous appellerons l'*encre délébile au vernis*.

Le chlore et les acides agissent sur elle comme sur l'encre ordinaire; ils l'effacent en même temps qu'ils effacent une écriture superposée; et, à cet égard, les nombreux tâtonnemens auxquels l'administration s'était livrée, avaient bien résolu la question et avaient bien fourni une encre d'une délébilité égale à celle de l'encre commune.

Mais dès le premier examen des échantillons qui nous t été adressés par M. le ministre des finances, et qui revêtus d'une vignette imprimée typographiquement c l'encre délébile au vernis, trois objections très ves se sont présentées contre l'emploi de cette encre du moyen d'impression qui l'a rendue nécessaire.

Relativement au procédé d'impression, on sait que squ'on imprime au moyen de caractères en relief, le pier se trouve foulé de telle manière que, si les carac- es n'étaient pas recouverts d'encre, leur configuration n serait pas moins retracée sur le papier; seulement y serait retracée en creux, et sur tous les points oulés, le papier serait devenu plus dense et plus lisse.

l était évident que ce foulage résisterait à tous les ns qui effacent l'encre ordinaire ou l'encre délébile vernis, et qu'il pourrait suffire pour guider la main faussaire qui essaierait de rétablir la vignette effacée.

En effet, l'Académie pourra se convaincre, en exami- it les échantillons que nous mettons sous ses yeux, après avoir enlevé, avec le plus grand soin, tout vestige ncre de la vignette, au moyen du chlore, des acides et l'alcool, le foulage suffit parfaitement pour que les indres linéamens du dessin demeurent visibles. Une in exercée leur rendrait leur nuance primitive, en rant chaque trace à la plume, et son travail serait sin- ièrement facilité par la nature même du dessin, cir- istance sur laquelle nous reviendrons plus loin.

l est vrai que ce travail serait long, et par conséquent p cher, pour être en rien applicable au commerce nduleux des papiers timbrés reblanchis; mais la pré- ce d'un vernis qui entre dans la composition de l'en-

cre de l'administration viendrait au besoin lever cette difficulté.

On remarquera d'abord que, pour observer l'effet du foulage, nous avons traité le papier par le chlore et les acides pour enlever l'encre et la craie, puis par l'alcool pour enlever le vernis. Mais ce traitement par l'alcool serait inutile au faussaire, et il se garderait d'y recourir. Dès lors, après avoir détruit l'encre de la vignette, il en retrouverait chaque trait soit par le foulage, soit par la trace jaune produite par le vernis, soit par la transparence que ce vernis communique au papier.

Toutes ces circonstances expliqueront à l'Académie pourquoi il nous a été très facile, après avoir écrit sur le papier qui nous était soumis par M. le ministre des finances, d'effacer l'écriture en entier, et de faire ensuite rétablir la vignette en totalité ou en partie. En donnant de semblables feuilles, couvertes d'écriture ordinaire, à des personnes exercées et d'une main habile, elles ont effacé les mots que nous leur avions indiqués, elles ont rétabli et raccordé les portions de vignettes que le lavage avait détruites, et les dessins nous sont revenus dans un état tel, que le mot effacé pouvait être remplacé par tout autre mot : c'est du reste ce dont l'Académie pourra juger elle-même, en examinant les échantillons mis sous ses yeux.

Ainsi, tant par l'effet du foulage que par suite de la présence d'un vernis jaunâtre dans son encre délébile, l'administration du timbre ne s'opposerait en rien, pour ainsi dire, aux faux partiels. Leur exécution exigerait sans doute un peu plus de temps, un peu plus d'adresse, et néanmoins la commission est portée à croire que l'a-

doption d'un tel papier diminuerait peu le nombre des faux.

Quel inconvénient immense d'ailleurs que celui qui résulterait de la vente par l'état, avec un caractère officiel, d'un papier de sûreté qui n'offrirait qu'une garantie illusoire. Combien de faussaires qui seraient séduits par la pensée que leur crime demeurerait d'autant mieux caché, d'autant plus impuni, qu'au seul aspect de ce papier de sûreté, sur lequel se serait exercé leur coupable industrie, les intéressés d'abord, puis, au besoin, les juges, les jurés repousseraient tout soupçon de faux.

Mais si le papier soumis à notre examen n'offre pas ces garanties que tout honnête homme voudrait voir réunies dans les papiers qui doivent devenir les dépositaires de l'honneur et de l'intérêt de famille, il restait à s'assurer si du moins il pouvait satisfaire au premier vœu de l'administration du timbre et mettre les intérêts du fisc à l'abri.

Une feuille de papier timbré qui a servi et qu'on achète pour la laver et pour la revendre ensuite ne doit recevoir qu'une main-d'œuvre de quelques centimes pour que ce travail soit profitable. Dès lors, la moindre vignette délébile suffit pour empêcher ce trafic, si la vignette doit être reproduite à la main après le lavage.

Mais serait-il nécessaire de reproduire cette vignette à la main, en ce qui concerne le papier proposé par l'administration? Non, sans doute.

Si les progrès de la chimie multiplient les difficultés à chaque pas, lorsqu'on cherche des moyens de sûreté contre la falsification des écritures, les progrès des arts d'imitation de leur côté soulèvent une foule d'obstacles contre

lesquels la plupart des procédés viennent éc

Ainsi, par cela seul que l'encre de l'administrati
ferme un vernis, la commission pense qu'on pe
tre-épreuver sa vignette sur une pierre lithograp
et reproduire par conséquent à l'infini cette mê
gnette sur des feuilles de vieux papier timbré bl
résultat qu'elle a obtenu du reste par un moyen
direct dont il sera question plus tard. Le blanc
du vieux papier timbré coûterait alors par feuill
ron trois ou quatre centimes de plus qu'aujourd'
c'est là tout ce que l'administration aurait gagné
ger son système de fabrication.

Autant vaudrait qu'elle conservât ses anciens
Qu'importe d'ailleurs qu'on vienne nous dire qu
réclamée par l'intérêt commun rangerait à l'av
telles manutentions au rang des crimes : chacun
dra comme nous que, s'il suffisait d'une loi pour
pêcher, il faudrait se borner à déclarer criminel
chîment des vieux papiers timbrés actuels.

Après avoir rejeté le procédé d'impression, à c
foulage qu'il occasionne, et l'encre à cause d
qu'elle contient, il restait à étudier le dessin ch
l'administration du timbre, non point comme
d'art, mais sous le rapport des obstacles que sa na
permet d'opposer aux faussaires ou aux blancl
de papiers timbrés.

Ce dessin a été obtenu par une méthode assez
quée, mais qui a pour point de départ l'applica
l'ingénieux procédé à l'aide duquel M. Colas a g
planches du *Trésor de numismatique*. On sait
genre de gravure s'obtient à l'aide d'une mach

trace sur le cuivre des lignes parallèles qui s'écartent entre elles dans les endroits éclairés, qui se rapprochent pour former les ombres, mais qui se continuent sans interruption d'un bout de la planche à l'autre.

L'administration a voulu placer au milieu de la feuille de papier une figure de la Justice, assise, ayant environ neuf centimètres de base et de hauteur : cette figure aurait été entourée d'une vignette quelconque.

Pour obtenir la figure, on a pris pour type la planche en bronze sur laquelle M. Galle a ciselé en relief le modèle de la Justice, assise, qui occupe le centre du timbre sec ordinaire : à son aide, les procédés de M. Colas en ont fourni une représentation en creux sur une planche en cuivre.

On a tiré des épreuves de cette planche, on les a reportées sur bois, et par l'emploi des procédés ordinaires de la gravure sur bois, on a obtenu une figure semblable à la précédente, mais en relief.

La planche en bois obtenue a fourni à son tour, au moyen du polytypage, une matrice en creux, qui a donné les planches en relief nécessaires au tirage typographique.

Dès que la gravure en bois est obtenue, elle reproduit donc des planches typographiques aussi nombreuses que l'on veut, et en quelque sorte identiques avec le modèle. Mais la gravure en bois reproduit-elle fidèlement le cuivre fourni par la machine de M. Colas ? Cela ne saurait être : du moins, dans les essais mis sous nos yeux, ne reconnaissons-nous plus cette finesse, cette pureté qui distinguent tous les produits sortis des ateliers de M. Colas ; bien plus, les différens clichés ne sont certainement

pas identiques entre eux. Ainsi, quoiqu'on puisse attendre, sous le rapport de l'art, de meilleurs résultats des efforts de nos habiles graveurs en relief, le système de gravure adopté par l'administration offre un immense inconvénient, car après le travail pur et régulier d'une machine, vient une contre-épreuve sur bois, puis la gravure sur ce même bois, puis le polytypage, transformations après lesquelles l'original se trouve converti en une copie sans caractère. L'œuvre première va toujours en se détériorant.

Ainsi, par cela seul qu'on a voulu conserver le papier à la forme, on a eu recours au tirage typographique qui en a paru la conséquence, et dès lors, obligé de se plier à de telles exigences, le procédé dont M. Colas a récemment enrichi les arts, a perdu tout son mérite.

Mais laissons de côté les altérations que la figure qu'il a fournie a dû subir dans les divers transports auxquels on l'a soumise. Supposons que la figure de la Justice eût été tirée immédiatement sur le papier timbré avec le cuivre fourni par M. Colas, et cette figure, quoique plus facile à reproduire dans ce cas, en raison de sa pureté et de sa finesse, pourrait être remplacée avec profit par un dessin d'un autre genre.

En un mot, quand la commission avait proposé l'emploi d'un cylindre gravé au tour à guillocher, c'est qu'elle pensait que les dessins les plus difficiles à imiter ne sont pas ceux qui représentent des personnages et dans lesquels l'absence totale de symétrie rend les comparaisons si difficiles, si équivoques, mais bien plutôt des dessins très simples, produits par des lignes qui se rencontrent sous des angles déterminés et qui produisent ainsi une

multitude de petites figures identiques, faciles à comparer entre elles, parce que l'œil en embrasse à la fois un grand nombre.

La commission persiste plus que jamais dans cette opinion, et comment aurait-elle conservé le moindre doute sur ce point, quand elle a vu avec quelle facilité on pouvait reproduire la figure de la Justice sur les papiers soumis à son examen, après que cette figure en avait été effacée ?

L'administration du timbre, en cherchant avant tout à conserver l'emploi de son papier fait à la forme, s'est donc jetée dans une voie qui lui a fait perdre successivement tous les bénéfices des divers procédés qu'elle voulait mettre à profit.

Le procédé d'impression foule le papier ; si on le redresse par un satinage, la nouvelle encre délébile adoptée n'en reproduit pas moins le dessin après le blanchiment par le vernis qu'elle laisse ; enfin la typographie, qui se prête mal au tirage de ces dessins d'une délicatesse infinie que l'ancienne commission avait en vue, oblige l'administration à préférer un dessin moins délicat, qui se laisse reproduire manuellement avec une déplorable facilité.

Son procédé ne préviendrait donc pas les faux, et comme l'encre qu'elle a employée et le dessin dont elle a fait choix, se prêtent aux contre-épreuves sur pierre, il ne préviendrait pas mieux le blanchiment des vieux papiers timbrés.

Votre commission ayant été ainsi amenée à reprendre l'examen rationnel des procédés que l'administration pouvait employer pour atteindre le double but qui l'oc-

-cupe, nous allons exposer à l'Académie les résultats auxquels elle a cru devoir s'arrêter.

§ II. *Lavage du papier timbré.*

On l'a déjà dit, rien de plus aisé que de faire cesser le lavage du papier timbré, tel qu'il se pratique à présent; la moindre vignette délébile suffit pour cela.

Mais la difficulté n'est point là; car si la vignette adoptée peut se transporter sur pierre, on la rétablira sans peine sur le papier blanchi, et les lavages recommenceront.

Dira-t-on que la lithographie tire ses épreuves avec une encre grasse qui serait indélébile et que la fraude se décèlerait à l'instant? A cela, l'encre délébile au vernis, que l'administration vient d'essayer, fournit une réponse sans réplique, car elle est grasse et délébile : on ne peut douter qu'elle soit propre au tirage sur pierre.

Ainsi, et par cela même que la typographie et la lithographie emploient la même nature d'encre, on peut dire que toute impression obtenue par la typographie deviendrait, entre les mains du lithographe, un type susceptible de se multiplier à l'infini et à fort bon marché.

Nous avons insisté précédemment sur la facilité que la nature grasse de l'encre fournirait à celui qui se proposerait d'obtenir sur pierre une contre-épreuve de la vignette des nouveaux papiers timbrés proposés par l'administration de l'enregistrement et des domaines. Mais nous devons aller plus loin, et déclarer que cette vignette, fût-elle obtenue au moyen d'une encre aqueuse, n'en serait pas moins propre à donner une contre-épreuve fidèle. Quoi de plus aisé en effet que d'en surcharger chaque

nit à la plume, au moyen d'une encre grasse convena-
e à la contre-épreuve.

Pour le démontrer, il a suffi à la commission de con-
r une des épreuves de la vignette à un lithographe
ercé, pour qu'il essayât d'en surcharger quelques par-
s et de les rendre ainsi propres à la contre-épreuve.
ous mettons les résultats de cet essai sous les yeux de
Académie qui pensera comme nous et comme l'artiste
ui a bien voulu nous prêter son concours, qu'il serait
cile de reproduire ainsi la figure tout entière avec du
mps et quelque dépense.

On objecte, il est vrai, qu'après avoir blanchi le vieux
pier timbré, il faudrait y imprimer non seulement la
ême vignette, mais qu'il faudrait l'imprimer en encre
lébile et la raccorder exactement avec le timbre sec.

A cela on répond que l'encre délébile au vernis, em-
oyée par le typographe, convient également au litho-
aphe, et que le raccord du timbre sec avec la vignette
uvellement imprimée se ferait sinon très exactement,
moins assez bien pour laisser du doute, quand il s'a-
rait surtout d'un timbre sec dont le lavage aurait dé-
rmé les contours.

Ainsi, pour prévenir véritablement le lavage des vieux
piers timbrés, non pas tel qu'il se pratique aujourd'hui,
iis tel qu'il se pratiquerait demain, si l'on se contentait
le rendre plus difficile, il faut réunir les conditions
ivantes :

1° Le papier doit être revêtu d'un dessin obtenu par
e encre aqueuse, incapable de fournir une contre-
reuve directe;

2° Le dessin doit être d'une telle délicatesse qu'il soit

impossible à la main la plus habile d'en contrefaire les linéamens, au moyen d'une encre grasse ;

3° Ce dessin doit être changé tous les ans, afin de prévenir toute tentative d'imitation par des moyens semblables à ceux qui auraient été employés pour l'obtenir.

Jusqu'ici, les procédés typographiques n'ont rien produit qui permette de croire qu'on puisse en tirer parti en satisfaisant à ces conditions. Le plus simple est donc d'en revenir à l'emploi du papier continu, du cylindre gravé en creux et de l'encre épaissie, déjà proposés par l'Académie. Mais en se voyant ramenée inévitablement sur ce terrain, la commission a compris qu'elle ne pouvait plus se borner à de simples conseils, mais qu'elle devait démontrer, par des faits incontestables, toute l'efficacité de ses propositions.

Elle s'est assurée que l'encre ordinaire, épaissie avec du plâtre de mouleurs, fournit une matière parfaitement propre au tirage des cylindres.

Elle a l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie le résultat des essais qu'elle a faits avec cette encre au moyen d'un cylindre qui sert à imprimer le papier coutil.

La commission a été plus loin, et voulant faire disparaître, autant qu'il est en elle, les difficultés qui préoccupent l'administration du timbre, elle a cherché s'il ne serait pas possible de conserver les avantages d'une encre aqueuse sans recourir à l'emploi de papier continu.

Elle a pensé que la machine d'impression, connue sous le nom de machine à planches plates, méritait d'être essayée sous ce rapport. En effet, la commission a fait tirer, par une machine de ce genre, au moyen

'encre ordinaire épaissie, des épreuves du dessin le plus délicat qu'elle ait pu se procurer, et elles sont très bien venues.

L'administration pourrait donc, si le prix du tirage n'était pas un obstacle, ce que nous ne saurions discuter ici, en adoptant l'emploi d'une semblable machine, substituer une planche gravée au cylindre, remplacer le papier continu par des feuilles collées bout à bout, et conserver néanmoins l'encre ordinaire convenablement épaissie sans aucun intermédiaire gras ou résineux, sans emploi de vernis.

La commission s'est enfin demandé s'il ne serait pas possible de tirer des procédés typographiques un parti plus convenable qu'on ne l'a fait, dans le but dont il s'agit.

Elle n'a trouvé qu'un seul moyen qui permette d'obtenir, par la typographie, une vignette capable d'empêcher le lavage des vieux papiers timbrés. Ce moyen consiste à tirer la vignette au moyen de deux encres, l'une délébile, l'autre indélébile.

Supposons, par exemple, que la vignette présente sur un fond de dentelle, une centaine de petits cercles semés çà et là sur toute sa surface ; supposons que chaque petit cercle soit formé d'une demi-circonférence délébile et d'une demi-circonférence indélébile : ces précautions prises, le lavage du vieux papier timbré serait certainement évité.

En effet, ce lavage ayant enlevé les portions délébiles de chaque cercle, comment les rétablir? A la main? ce serait trop cher; par impression? c'est impossible ; car la coïncidence de la demi-circonférence conservée par le

papier, et de celle qu'on voudrait ajouter, ne peut s'o
tenir par aucun moyen.

Dans ce système, il importerait peu que l'encre dé
bile fût grasse ou aqueuse : car le procédé de la cont
épreuve n'y serait plus applicable.

Pour faire un commerce frauduleux d'un tel papi
il faudrait en faire une fabrique et imiter en tout
procédés qu'aurait adoptés l'administration : ce qui
saurait se faire sans un concours de volontés, sans
sorte de publicité qui rend de telles fraudes impossib
D'ailleurs, qui voudrait courir la chance de dépe
aussi fortes que celles qu'il faudrait faire pour c
quand la vente du produit est entourée de tant de d
cultés, quand la loi menace d'une peine si sévère!

La commission s'est adressée à MM. Didot, pour o
nir de leur complaisance quelques essais, et de l
expérience une opinion sur la valeur de ce procédé.
messieurs n'hésitent pas à regarder comme vaine t
tentative de réimpression sur des feuilles de papie
ce genre qui auraient été blanchies. Ils regardent co
très praticable d'imprimer par un seul tirage à deu
cres une vignette analogue à celle que nous avons i
quée plus haut.

Ils ont bien voulu faire avec nous quelques essa
nous avons employé d'une part, l'encre délébile au
nis, et de l'autre une encre indélébile préparée en p
sant l'encre typographique ordinaire au moyen d
forte addition de sulfate de baryte. Nous mettons
les yeux de l'Académie les résultats de ce tirage
malgré les imperfections inévitables dans un pre
essai, nous a laissé la conviction que ce moyen pou

re mis en pratique avec exactitude et économie, si l'on ossédait les machines à imprimer qu'il exigerait.

Mais d'après ce que nous avons vu chez MM. Didot, t d'après ce que nons connaissons des procédés typographiques, nous devons ajouter que la véritable efficacité e ce procédé se borne à prévenir le lavage du vieux apier timbré. S'il s'agissait de prévenir les faux, il ne ourrait l'emporter sur celui que l'administration du imbre propose, que par un meilleur choix de la vignette; t comme un dessin tiré typographiquement peut toujurs être reproduit à la main, ce papier offrirait quelues obstacles au faussaire, sans lui en offrir d'insurontables.

Si l'administration du timbre, renonçant au papier à forme, adoptait l'emploi du papier continu, elle trourait au contraire, dans les procédés du tirage au cylin-e, le moyen d'obtenir un papier également propre à évenir le lavage des vieux papiers timbrés et les faux écriture publique ou privée.

La commission ne reculerait pas devant la discussion mérite respectif de ces deux sortes de papier. Si on le geait nécessaire, elle se livrerait aux expériences qui uvent permettre d'en caractériser les qualités. Pour le oment, elle doit se borner à dire qu'en conseillant l'emi de procédés qui ne seraient parfaits qu'autant qu'on opterait le papier continu, elle fait assez voir qu'elle garde ce papier comme susceptible d'offrir à l'administion toutes les garanties qu'elle a le droit d'exiger.

Jusqu'ici, nous n'avons pas parlé d'une circonstance i se présente assez souvent dans les diverses applicans du papier timbré. Ce papier doit être propre à rece-

voir des impressions par les procédés typographiques ordinaires : car il y a beaucoup d'actes qui, se répétant souvent et devant être faits sur papier timbré, sont imprimés d'avance sur ce papier, sauf quelques blancs qu'on a remplis à la main.

Le papier timbré doit donc avoir la propriété de résister au mouillage que le typographe fait subir à son papier avant d'en faire usage. La commission n'a pu se dispenser de soumettre les papiers dont elle recommande l'emploi, à ce genre d'épreuves ; et elle en met le résultat sous les yeux de l'Académie. Ils n'ont présenté aucune difficulté ; les vignettes sont demeurées nettes, et l'impression est bien venue.

On peut donc prévenir le lavage du vieux papier timbré par les moyens suivans :

1° En imprimant, au moyen du cylindre, sur papier continu avec l'encre ordinaire, épaissie par le plâtre, des dessins d'une extrême finesse.

2° En imprimant sur le papier à la planche plate, sur papier continu ou sur papier à la forme, avec l'encre ordinaire épaissie au moyen du plâtre, des figures d'une extrême finesse, obtenues par un procédé mécanique.

3° En imprimant sur le papier à la forme, et par les procédés typographiques, de petites figures composées de deux parties, l'une délébile, l'autre indélébile. Comme encre indélébile, on pourrait se servir de l'encre typographique habituelle, pâlie au moyen du sulfate de baryte ; et comme encre délébile, on pourrait, sans inconvénient, faire usage du mélange de boue de chapelier, de craie et de vernis.

Mais comme parmi ces procédés, les deux premiers

conviendraient seuls, s'il s'agissait de s'opposer en même temps à la falsification des écritures, nous ne devons présenter le troisième qu'en faisant toutes nos réserves. Nous en parlons ici plutôt pour mettre bien à nu le côté faible des procédés typographiques que pour en conseiller l'emploi à l'administration du timbre.

§ III. *Des faux en écriture privée ou publique.*

Nous l'avons déjà dit, la commission regarde comme inséparables la question du lavage des papiers timbrés et la question des faux en écriture publique ou privée.

Parmi ces faux, le plus difficile à faire, le plus facile à prévenir, c'est le faux partiel : c'est celui dont nous allons d'abord nous occuper.

Pour commettre un faux partiel sur des papiers recouverts d'une vignette délébile, il faudrait que cette vignette pût être réservée ou reproduite. Ces deux opérations exigent l'emploi d'un travail manuel, et il est certain qu'on peut le rendre impraticable même pour la main la plus habile.

Il faut, comme nous l'avons déjà dit, renoncer, dans la composition de la vignette, aux figures irrégulières, aux personnages, aux ornemens, pour s'en tenir à des figures géométriques, répétées d'une manière continue, et obtenues à l'aide de moyens mécaniques qui garantissent leur identité.

La commission avait conseillé, dans son ancien rapport, de se servir des dessins obtenus au moyen du tour à guillocher. Ces dessins suffisaient certainement, mais on peut faire mieux. On peut obtenir des figures

plus régulières, d'une identité bien plus absolue et de forme plus arrêtée, à l'aide de la molette, genre de gravure dans lequel, après avoir préparé une figure type, d'une perfection extrême, on peut, loin de l'altérer dans les divers transports qu'on lui fait subir, la rectifier encore et la perfectionner d'une manière pour ainsi dire indéfinie.

La commission a vu avec le plus vif intérêt les dessins de ce genre qui ont été mis sous ses yeux par un de nos plus habiles mécaniciens, M. Emile Grimpé.

Ce sont des mille-mailles composés de petits hexagones qui, vus à la loupe, présentent des figures géométriques très petites, identiques, et que les personnes les plus habiles, malgré nos instances, n'ont voulu tenter ni de reproduire ni de surcharger à la main. M. Grimpé peut varier ses dessins ; il peut produire, par les procédés qu'il met en œuvre, des étoiles et modifier le nombre de leurs rayons ; il peut tracer des spirales, etc., et donner ainsi au timbre le moyen de changer ses dessins à volonté.

Il existe d'ailleurs une différence essentielle entre les propositions de M. Émile Grimpé et celle de votre ancienne commission. En effet, tandis que votre commission, qui avait en vue le lavage des vieux papiers timbrés, indiquait, pour s'y opposer, l'impression d'une bande délébile de quatre centimètres, au milieu de la feuille ; M. Émile Grimpé, qui cherche à prévenir toute falsification d'écriture, propose d'imprimer ses vignettes sur toute l'étendue de la feuille de papier timbré.

Votre commission, bien convaincue que les dessins de M. Émile Grimpé étaient parfaitement propres à rem-

ir ses vues, a mis un grand intérêt à s'assurer que ces ssins pouvaient se tirer au moyen d'une encre délé- le. Avec le concours de cet habile artiste, elle a donc it les essais suivans.

Ces dessins sont gravés en creux sur un cylindre : us en avons tiré des épreuves, en l'encrant à la main, ec l'encre délébile au vernis; elles sont venues sans fficulté.

Nous avons voulu aller plus loin et tirer aussi des reuves au moyen d'une encre aqueuse; mais quand on saie d'encrer le cylindre à la main et de tirer l'épreuve isuite, l'encre se dessèche trop promptement et le pa- er ne s'en charge pas. Quand on veut employer une icre aqueuse, il faut que l'encrage et le tirage se sui- nt si rapidement, que l'encre n'ait pu rien perdre de fluidité, lorsqu'on donne la pression qui doit la fixer ir le papier. En un mot, il faut non seulement le cylin- e mis à notre disposition par M. Émile Grimpé, mais isi la machine à imprimer dont il ferait partie.

M. Grimpé ne possède point la machine à imprimer ii nous était nécessaire, mais nous avons trouvé, par n intermédiaire, chez M. Godefroy, manufacturier à urênes, une machine employée à imprimer en étoffe, propre à remplir, jusqu'à un certain point, nos vues. L. Godefroy a bien voulu la mettre à notre disposi- on.

Le cylindre gravé par M. Grimpé étant ajusté sur la achine, nous avons imprimé quelques rouleaux de pa- ier continu, qui a fourni des épreuves aussi nettes qu'on ouvait l'espérer d'une machine qui n'était pas destinée l'impression du papier.

Nous avons substitué au papier continu de longs rouleaux de papier, faits en collant bout à bout des feuilles de papier à la main, et nous nous sommes convaincus que le tirage en était également possible avec d'assez bons résultats.

L'encre dont nous avons fait usage était formée de plâtre de mouleurs et d'encre double de la petite verte, long-temps broyés ensemble. Les personnes chargées du tirage l'ont regardée comme d'un très bon emploi.

Si l'on peut faire quelques reproches aux échantillons que nous mettons sous les yeux de l'Académie, ils tiennent donc à la nécessité où nous nous sommes trouvés de tirer des épreuves sur papier avec une machine où tout était arrangé pour un tirage sur étoffe. Il n'a pas dépendu de nous d'éviter cet inconvénient, quelque léger qu'il soit.

La commission conseillerait, si l'on voulait adopter des dessins du genre de ceux qui lui ont été présentés par M. Grimpé, d'en rendre le trait excessivement délié et un peu profond. On pourrait ainsi se servir d'une encre plus foncée et plus identique avec l'encre ordinaire; on aurait moins besoin de l'épaissir avec du plâtre; enfin on accroîtrait la difficulté de l'imitation manuelle.

Bien entendu qu'après l'impression, on écraserait le relief du trait par un lissage ou un cylindrage modéré, afin d'éviter que la matière de l'encre, en pénétrant dans le papier, y produisît un gaufrage en creux.

La commission persiste donc à dire qu'en imprimant sur papier continu une vignette délébile, au moyen d'une encre aqueuse et d'un cylindre portant des figures très petites, régulières et identiques, on obtiendrait un papier

ıreté très propre à prévenir les faux partiels. Mais ourrait-on pas obtenir aussi des garanties suffisantes re les faux partiels par l'emploi des procédés typohiques à deux encres?

est difficile, sinon impossible, quoique parmi les édés dont nous devons la connaissance à M. Grimpé, in trouve un qui pourrait compléter ce système. En , ce qui rend l'emploi de ce procédé illusoire contre aux partiels, bien qu'il soit excellent contre les las des vieux papiers timbrés, c'est que les dessins peut imprimer le typographe n'ont jamais une telle sse que la main ne puisse les imiter.

fais qu'après l'application de ce dessin à deux encres, lus délié possible, on applique sur le papier un gaue général, en le forçant à passer entre les deux cylin; cannelés à cannelures très fines, et dès lors le faux iel devient bien plus difficile. En effet, ces cannelures t à chaque instant déranger la plume de celui qui drait rétablir le dessin effacé; il ne pourra pénétrer s les sillons, et son œuvre, vue à la loupe, permettra reconnaître la fraude.

fous citons le gaufrage, afin de ne rien omettre qui sse éclairer l'administration, car la commission, après r examen, croit devoir repousser ce procédé.

Ln effet, elle demeure convaincue que le gaufrage diıue beaucoup la résistance du papier, dans la direcı suivie par les sillons qu'il trace. A la moindre épreuve, affaiblissement se fait remarquer. C'est là une objecı grave, surtout quand il s'agit d'un papier destiné à ıserver des actes importans pendant une longue suite

d'années, à subir tant d'accidens, de frottement et de transport, à se voir froissé et plié de tant de manières.

De plus, le papier ainsi gaufré présente de grandes difficultés à l'écrivain. La plume, sautant sans cesse d'une gibbosité du papier à l'autre, ne conserve pas sa direction franche et l'écriture devient tremblée. On écrit moins vite, et les caractères tracés manquent de liberté.

Ces derniers inconvéniens disparaîtraient si, comme le propose M. Grimpé, on appliquait le gaufrage après l'écriture pour l'assurer contre tout essai de falsification en guise de timbre extraordinaire.

Mais alors, il deviendrait indispensable d'examiner si ce gaufrage ne peut pas s'effacer par l'emploi de certains agens chimiques qui gonflent le papier, et par celui de moyens mécaniques qui tendent à dresser sa surface. Or, les papiers gaufrés par M. Grimpé n'ont pu résister à de telles épreuves; nous les avons redressés complétement, et tout indice de gaufrage a disparu.

Ainsi nous repoussons ce procédé, car, appliqué après l'écriture, il ne sert à rien; et si on l'applique avant, il peut modifier la marche de la plume et jeter de nouvelles incertitudes dans l'art de l'expert en écriture.

La commission adopterait volontiers une application de ce gaufrage, à laquelle ses exigences ont conduit M. Grimpé; elle lui demandait un timbre indélébile qui fût raccordé d'une manière exacte avec la vignette délébile.

C'est ce que M. Grimpé obtient en imprimant la vignette sur la feuille, au moyen de l'encre délébile, tandis que sur la marge, dans toute sa hauteur, où cett

ignette se continue sans interruption, elle s'imprime
ar gaufrage ou timbre sec, sans encre.

Il serait certainement plus court de fabriquer de nouveau du papier timbré, que d'utiliser des feuilles d'un tel papier reblanchi.

Une vignette délébile, inimitable à la main, et non transportable sur pierre, voilà donc, en définitive, tout ce qu'il faut pour empêcher le lavage du papier timbré, pour prévenir les faux que nous appelons faux partiels. Mais ces faux ne sont pas les seuls que l'on ait à redouter.

Nous arrivons, en effet, aux faux les plus faciles à produire, les plus difficiles, par conséquent, à prévenir. Ce sont ceux où, se bornant à conserver par des réserves quelques mots d'un écrit, on fait disparaître tous les autres pour les remplacer : ce sont ceux où l'on ne s'astreint plus à conserver le papier dans son entier, et où l'on enlève, par exemple, dans une feuile de papier timbré, toute la partie supérieure ou moyenne qui porte les timbres, pour ne conserver que la partie inférieure qui porte une signature, accompagnée de quelques mots que le faussaire veut utiliser.

Ce genre de faux ne peut se prévenir qu'en donnant au papier un caractère indélébile, et tellement réparti sur sa surface, qu'à l'aspect de la moindre parcelle, on puisse y reconnaître le type du papier timbré.

Tel est le caractère du papier imprimé typographiquement à deux encres, dont il a été question. En effet, il est impossible d'effacer sur un tel papier l'écriture en entier, et de détruire le caractère du papier : car les traits en

encre indélébile qu'il porte résisteront à toutes les épreuves.

Mais l'impression à deux encres ne pouvant fournir que des dessins susceptibles d'une imitation manuelle, elle n'offre aucun avantage, dès qu'il s'agit d'un faux auquel on peut consacrer du temps et de l'adresse.

Ainsi, tous les papiers de sûreté, indiqués jusqu'ici, sont impuissans pour prévenir un faux général, tant un faux général est chose redoutable, dans l'état de nos connaissances chimiques.

La vignette de l'administration, les vignettes de M. Grimpé, tout cela n'oppose pas plus de résistance au faux général que le papier blanc ordinaire.

Jusqu'ici, de toutes les garanties contre le faux général, la meilleure, c'est l'emploi de l'encre indélébile de l'Académie. Avec elle, tous les papiers sont bons; sans elle, ils sont tous insuffisans, comme on vient de le dire.

Nous ne saurions donc trop le répéter, on se mettrait à l'abri des faux dans toutes les administrations, si l'on adoptait l'emploi de cette encre. Tous les particuliers se mettraient à l'abri des faux, s'ils voulaient l'adopter.

Mais la commission ne se dissimule pas combien ce changement, si léger en apparence, est difficile en réalité, et elle en trouverait la preuve au besoin, dans l'oubli où sa recette semble tombée, depuis qu'elle a fait son premier rapport, dans la répugnance que les marchands d'encre semblent avoir pour cette fabrication, si simple néanmoins.

Il y a six ans, tout le monde semblait prendre intérêt aux recherches de la commission : chacun s'inquiétait de leur résultat. Administrateurs, notaires, négocians, tous

réclamaient une assurance contre les falsifications d'écriture ; depuis que la recette de l'encre indélébile est publiée, personne ne s'en sert. C'est qu'il fallait se créer une habitude nouvelle ; c'est qu'il fallait préparer soi-même ou se procurer une encre particulière ; soin bien léger sans doute, mais trop lourd pourtant, quand il ne s'agit que d'un danger très éloigné, très incertain !

Aussi, tout en préconisant de nouveau l'emploi de l'encre de Chine acidulée, la commission se trouve-t-elle amenée à indiquer les moyens qui permettent de préparer un papier de sûreté aussi capable que possible de s'opposer à un faux général.

Ces moyens découlent assez naturellement des principes déjà posés pour qu'il suffise de les indiquer. Si l'on prend, en effet, un papier continu muni d'un filigrane très fin, indélébile ; qu'on imprime sur chacune de ses faces une vignette très délicate, inimitable à la main et délébile ; ce papier se trouvera mis à l'abri du faux général aussi bien que du faux partiel.

En effet, on pourrait effacer l'écriture tout entière, ou bien, réservant quelques mots, effacer tous les autres ; mais la vignette délébile disparaîtrait en même temps que l'écriture ; et si l'on voulait nier l'adultération de l'acte, le filigrane indélébile, demeuré intact, serait toujours là pour l'attester.

Rien n'empêcherait de remplacer le filigrane indélébile par une impression à l'encre grasse, faite sur le papier après sa fabrication. C'est ce que M. Coulier réalise à peu près dans le procédé qu'il applique à la préparation d'un papier de sûreté propre aux effets de commerce.

Il imprime sur la gauche un cartouche indélébile, et il répète à droite ce même cartouche en encre délébile.

Ce papier, ainsi préparé, nous paraît le meilleur de tous ceux qu'on a proposés jusqu'à présent; mais il ne remplirait pourtant pas tout-à-fait les vues de la commission, qui désire que le dessin délébile et le dessin indélébile soient répartis uniformément sur toute la surface du papier, et à l'abri des contre-épreuves.

Malgré sa répugnance pour les papiers de sûreté, la commission se trouve donc amenée à faire connaître les moyens qui peuvent en fournir un qui laisserait peu de chose à désirer, car il satisferait aux trois conditions fondamentales qui suivent :

1° Il conserverait l'attestation de sa nature par son filigrane indélébile, tant qu'il existerait comme papier;

2° La vignette délébile disparaît sous l'influence des agens qui attaqueraient l'écriture et ne l'altèreraient pas plus qu'elle;

3° Cette vignette délébile ne pourrait être rétablie ni manuellement, ni par transport.

Après avoir indiqué la composition d'un papier de sûreté propre à accuser toutes les tentatives de faux, la commission espère qu'on accordera quelque attention aux considérations suivantes :

1° Ce papier de sûreté, le meilleur de tous, n'empêche pourtant pas d'anéantir un texte, soit par accident, en laissant tomber quelque acide sur le papier, soit à dessein, quitte à en accuser ensuite le hasard.

L'encre de sûreté est ineffaçable.

2° Ce papier de sûreté permet des tentatives de faux;

il se trouvera des insensés qui blanchiront l'écriture et la vignette, et qui essaieront de rétablir cette dernière ; il est vrai que, trahis par leur propre ouvrage, ils seront découverts et punis.

Mais l'encre de sûreté va plus loin ; elle prévient le crime, car elle rend toute tentative de faux illusoire.

Ainsi, le moyen le plus sûr de prévenir les faux de toute espèce, aisés ou difficiles, c'est, en définitive, l'emploi d'une encre de sûreté. Il faudrait la rendre obligatoire pour tous les actes importans ou sujets à de fréquentes tentatives de falsification, comme les actes de l'état civil, les passeports, les pièces de comptabilité qu'on veut rendre invariables, etc.

Mais comme ce serait aller trop loin que de vouloir étendre cette obligation aux simples particuliers, et même aux notaires ou avoués, il demeure utile et convenable de préparer à leur usage un bon papier de sûreté, composé d'après les principes qui ont été posés plus haut.

D'ailleurs, tant que la vente du papier timbré constituera l'un des revenus importans de l'état, il y aura nécessité de le garantir du lavage, et pour sa fabrication en particulier, le papier à vignettes délébiles conserverait une utile application, quand même l'usage de l'encre indélébile serait devenu presque universel.

Si la discussion à laquelle la commission s'est livrée a été bien comprise, chacun peut voir ce qu'il peut faire, à l'aide des moyens qui ont été indiqués et que nous allons rappeler sommairement.

Avec l'encre indélébile, on prévient non seulement

toute altération d'un texte ; mais on le rend même ineffaçable (1).

Avec une vignette délébile, on prévient toutes les modifications partielles, les faux partiels auxquels certains actes sont exposés ; mais on ne s'oppose ni aux faux généraux ni à la destruction du texte.

Avec une vignette délébile, combinée à un filigrane indélébile, on prévient les faux de tout genre, partiels ou

---

(1) Les personnes qui ont fait quelques études chimiques, et qui savent que l'encre de Chine est formée de charbon excessivement divisé, comprendront sans explication particulière les motifs qui ont déterminé l'ancienne Commission dans le choix de cette encre. Elles se rappelleront en effet que le charbon est insoluble et inattaquable par tous les agens connus à de basses températures, et que le papier serait toujours détruit avant que le charbon fût atteint lui-même.

Mais si l'encre de Chine est toujours indélébile en ce qui concerne les agens chimiques, il serait possible, à la rigueur, qu'elle fût enlevée par des moyens mécaniques ; c'est ce qui aurait lieu si elle ne pénétrait pas dans la pâte même du papier.

Il y a donc une certaine relation à établir entre l'acide ou l'alcali qui, ajoutés à l'encre de Chine, ont pour objet de la faire pénétrer dans le papier et le collage du papier lui-même.

Plus le papier serait collé, plus il faudrait d'acide muriatique ou de soude pour déterminer cette pénétration qui constitue toute la garantie contre les falsifications. Les doses indiquées par la Commission se rapportent aux papiers ordinaires du commerce. Pour des papiers extraordinaires, des papiers surcollés, il faudrait les augmenter.

Si le papier sur lequel on écrit est légèrement humide, l'encre pénètre mieux, et la garantie qu'elle présente en est augmentée. Ainsi serait-il bon, dans un cas important, d'humecter très légèrement le papier, d'attendre une ou deux minutes pour laisser à l'humidité le temps de pénétrer dans toute l'épaisseur de la feuille, puis enfin d'écrire avec l'encre de Chine récemment délayée dans la liqueur acide.

(Note du Rapporteur.)

éraux, mais on ne s'oppose pas à la destruction du
te.

e meilleur papier de sûreté ne vaut donc pas une
ne encre indélébile; mais un bon papier de sûreté
t rendre service aux administrations et au commerce,
s en sommes convaincus; tellement, qu'on serait peu
pris de voir la consommation du papier timbré s'ac-
tre, si aux conditions de légalité qui forcent à s'en
ir, se joignaient de véritables garanties pour celui
en ferait usage.

es principes posés dans ce rapport conduisent donc
conclusions suivantes, que nous avons l'honneur de
mettre à l'approbation de l'Académie.

° En ce qui concerne les papiers préparés pour l'ad-
istration de l'enregistrement et des domaines, et sur
uels M. le ministre des finances a consulté l'Acadé-
, la commission pense que ce papier ne peut préve-
ni le lavage des vieux papiers timbrés, ni les faux en
tures publique ou privée;

° Si l'administration veut conserver l'emploi du ti-
typographique, la commission ne peut lui indiquer
un procédé qui permette de prévenir les falsifications
ritures; mais elle pense qu'avec une vignette tirée
ux encres, l'une délébile et l'autre indélébile, on
poserait aux lavages des vieux papiers timbrés;

° Mais si l'administration adoptait le tirage au cylin-
ou à la planche plate, elle parviendrait facilement à
venir toute espèce de faux et à faire cesser le lavage
vieux papiers timbrés tout à la fois. Il suffirait de fa-
uer un papier muni de filigrane très fin, répandu
oute sa surface et indélébile. On imprimerait ensuite

sur chaque face du papier une vignette délébile composée de figures géométriques très petites, parfaitement identiques et manuellement inimitables. Ce papier, que la commission recommande hautement, répondrait donc aux vœux de l'administration et irait au devant de tous les besoins des particuliers, à cela près qu'il ne peut s'opposer à la destruction du texte, mais seulement à toute espèce de falsification;

4° Enfin, la commission rappelle que le meilleur préservatif contre toutes les falsifications d'écriture, consiste dans l'emploi de l'encre de Chine acidulée : elle pense que l'administration ferait bien d'en rendre l'usage obligatoire pour ses employés, dans toutes les occasions où un texte doit demeurer entièrement inattaquable.

Encres délébiles, sans matière grasse, convenables pour imprimer au rouleau, comme on le fait dans les fabriques de papiers peints.

N° 1.

Encre usuelle, convenablement épaissie par évaporation au bain-marie.

N° 2.

Encre usuelle, convenablement épaissie avec du sulfate de chaux, et broyée très long-temps avec ce corps.

Ces encres délébiles ont l'avantage de résister assez bien à l'action de l'eau pour qu'on puisse humecter les papiers imprimés avec ces encres, et les employer au tirage typographique et lithographique, sans altérer la vignette.

ncres grasses, mais délebiles, pour imprimer les vignettes typographiques à deux encres.

COMPOSITION DU VERNIS ET DES ENCRES N° 1 ET N° 2.

Vernis.

Huile de lin..........	60 gr.
Galipot.............	150

On chauffe ce mélange, et quand il est bien fondu, le passe dans un linge fin.

Encre au vernis, n° 1.

Craie lavée et séchée.....	24 gr.
Boue d'encre sèche......	3
Outremer.............	2
Vernis................	quantité suffisante.

Encre au vernis, n° 2.

Craie lavée et séchée.....	24 gr.
Boue d'encre sèche......	1,5
Outremer.............	1
Vernis................	quantité suffisante.

Encres indélébiles.

N° 1. Pour écrire avec des plumes d'oie.

Encre de Chine délayée dans l'eau acidulée par l'acide rochlorique du commerce, et marquant 1° et demi à éomètre de Baumé.

N° 2. Pour écrire avec des plumes métalliques.

ncre de Chine délayée dans de l'eau rendue alcaline

par la soude caustique, et marquant 1° à l'aréomètre de Baumé.

N° 3. Pour l'impression des filigranes ou vignettes indélébiles.

Encre typographique ordinaire, pâlie avec une quantité convenable de sulfate de baryte artificiel ou de sulfate de baryte naturel, broyé long-temps à l'eau.

Recherches sur la Nature et les Propriétés du Composé que forme l'Albumine avec le Bichlorure de Mercure;

PAR J. L. LASSAIGNE.

De tous les composés que le bichlorure de mercure forme avec les matières organiques, le plus remarquable est, sans contredit, celui qu'il produit avec l'albumine. On sait que c'est sur l'insolubilité de ce composé, dans lequel les propriétés corrosives du sublimé sont neutralisées, que M. Orfila établit le premier, en 1813, d'après de nombreuses expériences sur les animaux, que l'albumine ou blanc d'œuf était l'antidote le plus certain de ce poison mercuriel (Voyez *Toxicologie générale*, tom. II, pag. 316).

Si les propriétés de cette combinaison ont été étudiées avec soin sous ce dernier rapport, il n'en est pas de même sous le point de vue chimique : les expériences qui ont

faites à cet égard n'ont point été assez multipliées et sont pas assez concluantes, pour qu'on soit encore bien sur sa véritable composition.

Quelques auteurs ont admis, cependant, dans leurs ouges, que le composé était formé de protochlorure de rcure (mercure doux) et de matière animale; d'où il rait résulter, si cette assertion était fondée, que dans contact avec l'albumine, ou toute autre matière azotée, chlorure ou deutochlorure abandonnerait une partie chlore qu'il contient, que celle-ci deviendrait *libre*, se transformerait en acide hydrochlorique (chlorhyique), en agissant sur l'hydrogène de l'albumine, tandis que le protochlorure de mercure formé resterait comé à la matière azotée modifiée, et produirait un comé tout-à-fait insoluble dans l'eau. Cette dernière hyhèse se trouve rapportée, d'une part dans les *Elémens chimie* et la *Toxicologie* de M. Orfila, et de l'autre s le *Dictionnaire de chimie générale* de M. Pelletan. En 1822, M. le docteur Chantourelle, médecin à Pa, contrairement aux opinions précitées, a entrepris de montrer, dans un Mémoire lu à la Société de médecine département de la Seine, que le précipité formé par deutochlorure de mercure, dans la solution d'albuné, était un *simple composé d'albumine et de sublimé rosif*. Mais les expériences que ce médecin a tentées cette époque n'ont pu porter la conviction dans tous esprits : car l'un des chimistes nommés ci-dessus (M. Orfila) a consigné, dans les éditions subséquentes ses ouvrages, que ce précipité *était une combinaison protochlorure de mercure et de matière animale*.

Les expériences entreprises de part et d'autre par les

auteurs que nous venons de citer, nous paraissent trop peu nombreuses pour fixer définitivement l'opinion des chimistes et des médecins, et ayant par devers nous quelques faits particuliers, nous avons entrepris de nouveaux essais, dans le but d'éclairer cette question, et c'est le travail qui fait l'objet de ce Mémoire que nous prenons la liberté de présenter aujourdhui à l'Académie.

1° *Action du bichlorure de mercure sur l'albumine.*

Les principaux caractères du précipité que forme l'albumine avec le deutochlorure de mercure ont déjà été étudiés sous le point de vue que nous avons indiqué dans le préambule de ce Mémoire; mais sa composition a plutôt été établie sur des présomptions que sur des faits bien concluans : c'est pourquoi nous avons entrepris les expériences suivantes.

1° Une solution filtrée d'albumine, préparée en délayant deux blancs d'œuf dans six fois leur poids d'eau distillée, a été précipitée par un excès de solution de sublimé corrosif; le composé qui en est résulté, recueilli sur un filtre, a été lavé abondamment, et à plusieurs reprises, avec de l'eau distillée à la température ordinaire; il s'est présenté alors sous forme d'une masse blanche tout-à-fait insipide et analogue au caillé du lait. Dans cet état, ce précipité, quoique bien égoutté sur du papier joseph, contient de l'eau combinée, dont la proportion s'élève de 81,5 à 82 o/o. Ce composé, en se desséchant, se raccornit, devient transparent, et prend une légère teinte jaunâtre, comme l'a observé M. Orfila. Ainsi desséché, il présente des caractères bien différens de ceux

ju'on remarque lorsqu'il est combiné à l'eau ou à l'état l'hydrate : car les agens chimiques qui le dissolvent fa-ilement à froid, lorsqu'il vient d'être récemment préci-ité et recueilli, n'ont plus aucune action dissolvante sur ui, ou n'en ont qu'une très faible.

Sous ce dernier rapport, ce composé se rapprocherait e certains oxides métalliques qui sont solubles soit dans es acides, soit dans d'autres composés, tant qu'ils se résentent à l'état d'*hydrates*, mais qui deviennent inso-ubles, ou infiniment peu solubles dans ces agens, lors-u'ils ont été privés de leur eau de combinaison, et que urs molécules ont ainsi acquis plus de cohésion et plus e densité.

En étudiant ce précipité à l'état d'hydrate, nous avons u découvrir en lui plusieurs nouvelles propriétés assez ngulières, qui nous ont permis d'en conclure *à priori* véritable composition, et nous ont porté ensuite à la montrer plus directement.

Nous avons d'abord constaté que ce composé ne jouis-t pas d'une insolubilité aussi absolue qu'on l'a géné-ement admis : car, soumis à des lavages réitérés et olongés pendant douze heures, il s'en dissolvait tou-urs assez dans les dernières portions d'eau pour que *hydrosulfates*, l'*ammoniaque* et le *nitrate d'argent* ndiquassent par les troubles qu'ils y apportaient. Au te, ce fait n'avait point échappé à M. le docteur Chan-urelle, car il annonce positivement, dans son rapport *ournal général de médecine*, tom. XX, pag. 326), les eaux de lavage de ce précipité ont indiqué long-aps par les hydrosulfates la présence de ce composé rcuriel. De notre côté, nous avons poussé plus loin

l'expérience, et nous avons reconnu qu'il était impossible d'arriver à un point où les lavages ne continssent plus de matière en solution : ce qui établit d'une manière non douteuse la très faible solubilité de ce composé dans l'eau à la température ordinaire.

Dans l'examen que nous avons fait de ce composé hydraté en le mettant en contact avec des *solutions alcalines et acides*, soit avec des solutions de certains *chlorures*, *bromures* et *iodures* des métaux alcalins, nous avons reconnu, contre toute attente, que dans toutes ces circonstances ce précipité se dissolvait très bien à la température ordinaire et formait avec ces composés métalliques binaires des combinaisons très solubles. En effet, si sur une portion de ce précipité albumineux bien lavé et humide, on verse une solution de l'un des chlorures à base de potassium, de sodium ou de calcium, il y a à l'instant dissolution par une légère agitation, et la liqueur devient tout-à-fait limpide; cette solution incolore possède alors une saveur salée, *légèrement âcre et styptique*, comme on le remarque dans les composés mercuriels solubles; elle jouit, comme ceux-ci, de la propriété de précipiter en peu de temps du mercure sur une lame de cuivre décapée qu'on y tient plongée.

Dans l'action des solutions acides sur ce composé, nous avons constaté qu'il était redissous avec facilité par les solutions des acides *phosphorique*, *sulfureux*, *hydrosulfurique*, *arsénique*, *acétique*, *oxalique*, *tartrique*, *malique* et *paratartrique*, avec lesquelles nous l'avons mis en contact à la température ordinaire; mais nous avons remarqué que les acides *sulfurique*, *nitrique*, *hydrochlorique* et *gallique* ne pouvaient le redissoudre.

Action des solutions des chlorures alcalins sur ce composé. — Examen des combinaisons qui en résultent.

La solubilité du précipité albumineux, dans les solu-ions des chlorures des métaux de la deuxième section, pouvait déjà faire présumer que le protochlorure de mercure ne faisait point partie constituante de ce composé, comme quelques auteurs l'ont avancé ; car ce chlorure, comme on le sait, ne forme aucune combinaison soluble avec les chlorures alcalins, tandis que le bichlorure jouit le cette propriété à un degré bien marqué, d'après les travaux de Boullay fils et de Bonsdorf ; à ces caractères il faut joindre ceux qui résultent de l'action dissolvante qu'exercent les solutions de potasse, de soude et d'ammoniaque sur ce précipité.

Les présomptions que nous venons d'indiquer se trouvent démontrées vraies par les expériences consignées dans les paragraphes qui suivent.

A. Le précipité albumineux, obtenu avec le bichlorure, étant dissous dans la solution saturée de chlorure de sodium, ou dans celle d'hydrochlorate d'ammoniaque, présente, entre autres propriétés, celles de produire avec le protochlorure d'étain (chlorure stanneux), employé en petite quantité, un précipité *blanc, insoluble*, qui devient gris-noirâtre sur-le-champ par l'addition d'un excès de ce chlorure métallique ; mais si avant que cette dernière réaction se soit manifestée on met le précipité blanc, formé dans les premiers instans, en contact avec une solution de potasse caustique ou d'ammoniaque, *il devient tout-à-coup noir*, et se comporte comme du pro-

tochlorure de mercure. Ces effets, conformes à l'action connue et directe du protochlorure d'étain sur la solution de deutochlorure de mercure, dénotent assurément que le mercure existe dans le composé albumineux sous ce dernier état de *chloruration* et non à l'état de *protochlorure*; car il serait tout-à-fait impossible d'expliquer les réactions que nous avons exposées ci-dessus.

B. Un second fait vient confirmer en quelque sorte les résultats de l'observation précédente et corroborer l'opinion qu'on en peut déduire.

Une portion de la solution du précipité albumineux, dans la solution de chlorure de sodium, a été placée dans un tube de verre bouché, et agitée avec six fois son volume d'éther sulfurique ; la solution a été coagulée, et il y a eu séparation de la plus grande partie de l'éther qui a surnagé bientôt le dépôt floconneux blanc qui s'y est formé. Cette portion d'éther, isolée avec soin, au moyen d'un entonnoir effilé en pointe, a été recueillie dans une capsule de verre et soumise à l'évaporation; elle a laissé un résidu blanc peu abondant, d'une saveur un peu salée d'abord, et ensuite très âcre et styptique: cette matière, redissoute par l'eau distillée, s'est comportée comme une combinaison de deutochlorure de mercure et de chlorure de sodium ; sa solution aqueuse précipitait en flocons jaunes par la potasse, en rouge coquelicot par la solution d'iodure de potassium, en blanc par l'ammoniaque et le nitrate d'argent; enfin elle laissait déposer du mercure métallique sur une lame de cuivre décapée.

Le moyen que nous avons mis en usage dans cette expérience nous ayant permis d'extraire de ce composé du

bichlorure de mercure par la seule affinité de l'éther pour ce composé, nous avons d'abord pensé que nous pourrions en faire une application pour déterminer dans quel rapport le sublimé était uni à l'albumine, puisque, comme on le sait, ce dernier principe est tout-à-fait insoluble dans ce liquide. Les essais que nous avons entrepris dans ce but nous ont appris que ce moyen n'était point susceptible d'être appliqué à l'analyse de ce composé : car nous avons reconnu qu'il était impossible d'extraire tout le bichlorure de mercure qui est combiné à l'albumine dans cette circonstance.

En recherchant les causes qui s'opposaient à l'emploi de ce procédé, nous n'avons pas tardé à reconnaître qu'elles résidaient dans l'affinité réciproque du *bichlorure de mercure* et du *chlorure de sodium* qui forment ensemble un composé très peu soluble dans l'éther sulfurique à la température ordinaire ; enfin il ne nous paraît pas invraisemblable que l'albumine ne contribue aussi pour sa part à retenir une portion de sublimé en se coagulant par l'éther sulfurique, dans l'expérience que nous avons faite. Nous sommes d'autant plus fondés à admettre cette supposition que l'albumine coagulée par l'éther du précipité albumineux, dissous dans la solution de chlorure de sodium, contient encore du sublimé malgré les lavages éthérés auxquels elle a été soumise ; sa décomposition par le feu en fournit une preuve irrécusable : car en la calcinant dans un tube de verre bouché on aperçoit avec l'huile empyreumatique qu'elle donne une certaine quantité de *petits globules gris de mercure*, parfaitement visibles à la loupe, et qu'on peut réunir en globules brillans plus gros par le frottement.

Aux deux expériences que nous venons de rapporter, nous pourrions ajouter que la solution du précipité albumineux, dans la solution de chlorure de sodium, coagulée par la chaleur, a fourni un liquide dans lequel on a pu reconnaître la présence d'une petite quantité de deutochlorure de mercure; mais la plus grande partie de ce chlorure mercuriel avait formé avec l'albumine coagulée un composé insoluble dans l'eau, ainsi que dans les solutions des chlorures alcalins.

Cette expérience tend donc à prouver que l'albumine, en se coagulant par l'action du feu, ne perd que peu de son affinité pour le bichlorure de mercure, mais que la cohésion du composé empêche alors qu'il ne puisse se redissoudre dans la solution de chlorure de sodium et des autres composés qui le dissolvent, lorsqu'il n'a pas encore éprouvé l'action du calorique et qu'il est *hydraté*.

Un fait qui découle des observations précédentes, c'est que l'albumine, comme on a pu le remarquer, ne perd point ses principales propriétés caractéristiques dans son union avec le bichlorure de mercure; le composé qui en résulte alors, redissous dans la solution de chlorure de sodium, se comporte, lorsqu'on l'expose à l'action de la chaleur, ou qu'on le met en contact avec certains acides minéraux, comme une solution albumineuse pure. Cette observation tendrait donc à démontrer que l'albumine n'est point modifiée dans la combinaison qu'elle forme avec le bichlorure de mercure, et que l'opinion des auteurs qui ont avancé qu'il y avait réaction entre ces deux corps n'est nullement fondée, mais contraire aux faits que nous avons observés.

*s des solutions alcalines sur le composé d'albu-
mine et de bichlorure de mercure.*

s solutions aqueuses de potasse et de soude causti- l'eau de chaux et l'ammoniaque liquide étendue dissolvent très facilement ce composé hydraté à la ŕature ordinaire. Ces dissolutions ne tardent pas roubler en devenant laiteuses, à se colorer ensuite ıne, en laissant déposer une poudre grise noirâtre ut de quelque temps, qu'on reconnaît être du mer- divisé; l'ammoniaque ne produit cette réduction bout d'un temps plus long, même à l'abri de la lu- :, sans doute par l'affinité qu'a le deutoxide de mer- formé pour cet alcali. Il n'est pas permis de douter e deutochlorure de mercure, qui fait partie de ce osé, ne se dissolve dans ces solutions alcalines sans lécomposé par celles-ci et qu'il n'en résulte du deu- e de mercure, comme l'atteste l'action connue de la se et de la soude sur ce chlorure à l'état de liberté. pourquoi ce deutoxide, qui est insoluble, ou du s très peu soluble, ne se précipite-t-il pas au mo- de sa formation? Nous avons cherché à nous rendre ıte de cette anomalie, et nous n'avons pas tardé à ınaître que cet oxide, hydraté au moment où il d'être obtenu de ce composé par l'action des alcalis, dissolvait dans l'albumine en présence de l'alcali loyé en excès.

rmination de la proportion de bichlorure de mer- cure combiné à l'albumine.

es faits précédemment exposés dans la première par- le ce Mémoire, nous ayant démontré que la matière

existait à l'état de bichlorure dans le composé albumineux en question, nous avons cherché à en déterminer la proportion. Déjà, on a pu remarquer qu'il n'avait pas été possible d'employer l'éther sulfurique pour extraire tout le bichlorure de ce composé. Les essais que nous avons entrepris pour isoler le métal à l'état de sulfure, en faisant passer un courant de gaz hydrosulfurique à travers la solution du précipité dans le chlorure de sodium, ayant été infructueux, nous avons dirigé nos expériences vers un autre point pour la calculer. C'est sur la proportion de chlorure d'argent, obtenue d'un poids de ce précipité, calciné avec du carbonate de soude pur, qu'il nous a été possible de connaître la proportion correspondante de bichlorure de mercure.

2,150 grammes de ce précipité hydraté, représentant 0,430 de ce composé anhydre, ont été calcinés dans un creuset de platine avec du carbonate de soude; le charbon qui provient de cette calcination, lessivé à l'eau chaude, a produit une solution qui, après sa saturation par l'acide nitrique, a fourni 0,030 grammes de chlorure d'argent; cette quantité de chlorure est équivalente à 0,028 grammes de bichlorure de mercure.

L'expérience que nous venons de rapporter autoriserait donc à regarder ce composé albumineux comme formé sur cent parties de

Albumine.............	93,45
Bichlorure de mercure ..	6,55
	100,00

Désirant vérifier si l'albumine, dans ce composé, était combinée au bichlorure de mercure, dans un rapport

éfini, nous avons dû chercher le poids atomique de la remière pour le comparer à celui du second composé. Quoique les nombres présentés par divers chimistes, our exprimer la composition atomique de l'albumine, e soient point basés sur sa capacité de saturation, à dé-aut d'élémens plus exacts, nous avons adopté les nom-res atomiques représentant la composition de l'albu-nine, consignés dans la dernière édition du système de himie de Thomson ; ces nombres au reste doivent inspi-er de la confiance, puisqu'ils se rapprochent beaucoup e ceux que l'on peut déduire de l'analyse de l'albumine ite par MM. Gay-Lussac et Thénard.

Le calcul que nous avons fait à cet égard nous porte regarder ce composé comme résultant de l'union de x atomes d'albumine et un atome de bichlorure de ercure. Ce résultat, fourni par le calcul, se rapproche quelques millièmes près, de celui obtenu par l'expé-ence que nous avons rapportée ci-dessus, comme le présente la comparaison suivante :

	Analyse.	Calcul.	Atomes.
Albumine............	93,45	93,33	10
Bichlorure de mercure..	6,55	6,67	1
	100,00	100,00	

ction du protochlorure de mercure, récemment pré-cipité sur la solution d'albumine.

Les expériences que nous avons entreprises plus haut ous ayant démontré que le précipité formé par l'albu-ine, dans la solution de bichlorure de mercure, était e combinaison de ces deux composés, nous avons été rieux de rechercher quelle était l'action du *protochlo-*

rure de mercure sur ce même principe immédiat : à cet effet nous avons agité dans un flacon du précipité blanc bien pur, avec une solution concentrée d'albumine, et nous les avons laissés en contact pendant cinq jours à une température de + 10°, en ayant soin d'agiter le mélange deux à trois fois par jour. Après le laps de temps indiqué plus haut, le dépôt blanc pulvérulent, qui s'était déposé au fond du flacon, a été recueilli et séparé de la liqueur surnageante : cette dernière a présenté tous les caractères de la solution d'albumine, avant son contact avec le protochlorure, c'est-à-dire qu'elle se coagulait par le calorique, et était précipitée abondamment par les *acides minéraux*, l'*alcool* et la solution de *sublimé*, comme avant son contact avec le protochlorure. Le précipité recueilli à part, lavé et traité ensuite par une solution saturée de chlorure de sodium, n'a éprouvé aucun changement ni aucune dissolution ; il s'est comporté comme du *protochlorure de mercure*, en le chauffant et en le mettant d'un autre côté en contact avec les solutions alcalines ; ce qui prouve que dans cette circonstance ces deux corps ne se sont pas unis et n'ont pas l'un pour l'autre l'affinité qu'on était en droit de leur supposer, d'après l'opinion de quelques auteurs qui ont avancé que le sublimé se décomposait instantanément en présence de l'albumine, et se transformait en *protochlorure de mercure* qui restait combiné à ce principe immédiat modifié. Les preuves du contraire, que nous avons apportées et que l'on peut déduire de nos expériences, viennent donc corroborer l'opinion que nous avons établie plus haut, qui se trouve basée sur des faits positifs.

Examen de l'action de l'éther sulfurique sur le proto-chlorure de mercure.

Aucune expérience, que nous sachions, n'ayant encore indiqué quelle était l'action de l'éther sulfurique sur le protochlorure de mercure, mis en digestion sur ce composé, nous avons voulu la tenter, afin de répondre à une objection que l'on aurait pu élever, que la faculté dissolvante de l'éther, pour le bichlorure de mercure, aurait peut-être, dans notre expérience, déterminé la décomposition d'une partie du protochlorure supposé exister dans le composé albumineux et se transformer en partie en bichlorure de mercure, soluble dans l'éther.

Pour savoir si cette transformation pouvait s'effectuer en présence de l'éther sulfurique, dans les circonstances où nous avons opéré, nous avons mis dans un flacon une portion de protochlorure de mercure, préparé à la vapeur et parfaitement pur; nous l'avons délayé avec quatre fois son volume d'eau distillée, et nous avons versé sur ce mélange *trois fois* son volume d'éther; le tout a été fortement agité pendant quatre à cinq minutes, et le flacon a été abandonné à lui-même pendant douze heures, en ayant la précaution de l'agiter de temps en temps. Après ce laps de temps, l'éther décanté et filtré a été soumis à une évaporation spontanée, en plaçant la capsule de verre qui le contenait sur un poêle échauffé à + 40°, il n'est resté dans la capsule qu'une trace de matière grasse, blanche, insipide, qui, délayée dans l'eau distillée, n'a éprouvé aucune coloration en y versant une solution concentrée d'acide hydrosulfurique. Cette expérience prouve donc que le *protochlorure de mercure est tout-à-fait insoluble dans l'éther*, et qu'il n'*est pas ca-*

pable d'être décomposé par ce liquide, comme on aurait pu l'objecter dans l'expérience que nous avons faite sur le composé albumineux.

Action de l'éther sulfurique sur la solution de bichlorure de mercure et de sodium (chlorohydrargirate de sodium) Dumas.

Quoique cette question ne se rattache qu'indirectement à celle que nous avons traitée dans notre travail, nous avons pensé que nous devions la traiter ici pour connaître le degré de solubilité de ce composé dans l'éther sulfurique, et vérifier l'observation que nous avons eu l'occasion de faire plus haut.

Une solution de bichlorure de mercure et de sodium a été préparée en dissolvant dans dix grammes d'eau distillée 0,854 grammes de bichlorure de mercure et 0,733 de chlorure de sodium pur et fondu. Les proportions de ces deux chlorures correspondent exactement à un atome de bichlorure de mercure et deux atomes de chlorure de sodium.

Cette solution, placée dans un flacon, a été agitée pendant plusieurs minutes avec deux fois son volume d'éther, ou 14,310 grammes en poids. Après le repos, l'éther isolé au moyen d'un entonnoir, a été évaporé à une douce chaleur sur un poële ; il a laissé un léger résidu blanc cristallin, d'une saveur âcre, styptique et un peu salée ; ce résidu pesait 0,052 grammes ; nous avons constaté qu'il était formé de bichlorure de mercure et de chlorure de sodium, dans les rapports de 0,029 grammes du premier à 0,023 du second, c'est-à-dire à peu près comme dans la solution aqueuse, avant l'agitation et le contact de celle-ci avec l'éther sulfurique.

Cette expérience, tout en prouvant que le bichlorure de mercure, combiné au chlorure de sodium, produit un composé très peu soluble dans l'éther à + 10° centig., puisque ce liquide n'en a dissous, dans la circonstance relatée ci-dessus, que $\frac{1}{175}$ de son poids, vient de nouveau confirmer ce que nous avons observé sur le *chlorohydrargirate de sodium d'albumine* (1) traité par l'éther sulfurique, et ce que nous avions d'abord déduit de notre première expérience, que le *mercure existe à l'état de bichlorure*, dans le composé albumineux que nous avons étudié.

Action de l'albumine sur la solution de bichlorure de mercure et de sodium, ou chlorohydrargirate de sodium.

Les expériences qui nous ont porté à reconnaître la solubilité du chlorohydragirate d'albumine dans la solution du chlorure de sodium, nous ont engagé dans la suite à examiner l'action qu'exercerait la solution d'albumine sur celle de chlorohydrargirate de sodium : à cet effet, nous avons préparé une solution de ce dernier composé en dissolvant ses élémens dans le rapport de deux atomes de bichlorure de mercure contre un atome de chlorure de sodium. Cette solution, essayée par l'albumine, précipitait, mais moins abondamment que la solution de bichlorure de mercure seul. Pour déterminer dans quelle proportion le chlorure de sodium devait être combiné au bichlorure de mercure pour qu'il n'y eût plus de précipitation par l'albumine, nous avons

(1) Sous ce nom nous désignons la dissolution du composé albumineux dans la solution de chlorure de sodium.

formé deux autres solutions, l'une dans laquelle les deux chlorures se trouvaient unis *atome à atome*, et l'autre renfermant deux atomes de bichlorure mercuriel et trois atomes de chlorure de sodium. Cette dernière solution, mise en contact avec la solution d'albumine, ne formait aucun précipité, tandis que la première produisait encore une légère précipitation. Ainsi, il se trouve démontré par cette expérience directe que le bichlorure de mercure, uni à une proportion et demie de chlorure de sodium (ou 2 atomes du premier et 3 atomes du second) produit un composé double non précipitable par l'albumine.

D'après les faits que nous venons d'exposer, on serait porté à croire qu'en faisant agir la solution du sel marin sur le *chlorohydrargirate d'albumine récemment précipité*, la dissolution de ce composé devrait être complète lorsque la quantité de chlorure de sodium est à celle du bichlorure uni à l'albumine dans le rapport de 3 atomes du premier à 2 atomes du second ; mais l'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi. Pour que le composé albumineux soit entièrement dissous, il faut en général une plus grande quantité de sel marin que celle que nous avons indiquée ci-dessus ; ce qui doit dépendre probablement de la cohésion qu'acquiert le composé, lorsqu'il est précipité, et peut-être aussi de ce que l'affinité de l'albumine pour le bichlorure de mercure auquel elle est déjà combinée, modifie l'affinité de ce chlorure pour le chlorure de sodium. Nous avons en effet reconnu que deux grammes de chlorohydrargirate d'albumine, délayés dans l'eau distillée, ont exigé 0,110 grammes de chlorure de sodium, fondu et pulvérisé, pour être transformés en un liquide analogue à une émulsion, et dans lequel on

n'apercevait aucun précipité; mais lorsque la proportion du sel a été portée jusqu'à 0,400 grammes, sa dissolution était complète et ne présentait plus qu'une légère teinte opaline.

Les combinaisons du *chlorohydrargirate d'albumine, avec les chlorures à base de sodium ou de potassium*, ne paraissent pouvoir exister qu'en solution au-dessous du point où l'albumine se coagule par la chaleur : car, parvenus à cette température, il y a séparation de l'albumine avec une portion du bichlorure de mercure, comme nous l'avons démontré dans l'un des premiers paragraphes de ce Mémoire. On ne peut les obtenir à l'état solide, soit par une évaporation spontanée à l'air, soit dans le vide; elles se décomposent de manière que la plus grande partie du chlorure alcalin se sépare par voie de cristallisation, et que le *chlorohydrargirate d'albumine* redevient insoluble dans l'eau par la cohésion que ses molécules ont prise dans cette circonstance.

Action de la fibrine sur la solution de bichlorure de mercure.

Quelques auteurs ont rapporté qu'en mettant en contact de la fibrine ou un morceau de chair musculaire dans une solution aqueuse de sublimé corrosif, il se forme sur-le-champ un précipité blanc qui n'est autre chose (suivant eux) que du protochlorure de mercure (mercure doux); la chair perd sa cohésion et devient friable. La liqueur, au milieu de laquelle cette réaction a eu lieu, *rougit le sirop de violettes*, au lieu de la *verdir*, ce qui prouve qu'elle renferme un acide libre, et l'analyse chimique montra alors que c'est de l'acide hydrochlorique; par conséquent, *disent-ils*, le sublimé a

été décomposé par la fibre animale ou la fibrine.

Une telle assertion ne nous paraissant ni rigoureusement démontrée ni fondée, surtout d'après les nouvelles observations que nous avons présentées à l'égard de l'albumine, dont l'action sur le bichlorure de mercure avait été assimilée à celle de la fibrine, nous avons tenté les expériences suivantes.

De la fibrine du sang, bien blanche, a été plongée à la température ordinaire dans une solution saturée de sublimé corrosif; à l'instant elle s'est un peu contractée sur elle-même, est devenue plus blanche, plus opaque, et a perdu une partie de son élasticité. Une portion de cette fibrine, retirée au bout de quinze minutes, a été lavée et mise en contact avec les solutions alcalines, qui n'ont produit aucune coloration noire, *à sa surface*, ce qui dénote bien qu'il ne s'était point déposé du *protochlorure de mercure*, comme on l'a avancé.

L'autre portion de fibrine, abandonnée au milieu de cette solution, pendant trois jours, a pris plus de consistance et plus d'opacité; à cette époque, le liquide qui la surnageait, examiné avec soin, contenait encore beaucoup de sublimé en solution et n'avait pas plus d'action sur le papier de tournesol qu'avant l'immersion de la fibrine.

Dans la supposition où le bichlorure de mercure aurait été décomposé par la fibrine, suivant les auteurs précités, on devait retrouver ou une portion de *chlore libre* dans le liquide surnageant, ou de l'*acide hydrochlorique* produit par réaction de l'hydrogène de l'albumine sur cet élément. Cette dernière hypothèse étant admise par ceux qui ont admis une telle décomposition, nous avons dirigé d'abord nos recherches sur ce point.

Pour nous assurer s'il existait donc de l'acide hydrochlorique dans ce liquide surnageant, nous en avons pris une portion dans laquelle nous avons projeté de la craie en petits fragmens; ce sèl calcaire n'a occasionné aucune effervescence sensible, tandis que dans une autre portion du même liquide, à laquelle on avait ajouté avec intention *une goutte* d'acide hydrochlorique faible, une légère effervescence s'est aussitôt manifestée. Peu satisfait de cette première expérience, nous en avons fait une autre qui nous paraît plus concluante. Une portion de la solution du sublimé, de laquelle on avait retiré la fibrine, a été agitée dans un flacon avec du mercure bien pur; tout le bichlorure qui restait en solution a été transformé, en peu de temps, en *protochlorure de mercure*, insoluble, qui s'est précipité avec l'excès de mercure employé, et la liqueur au milieu de laquelle cette réaction avait eu lieu, n'a pas présenté ensuite la plus petite trace d'*acidité* au papier de tournesol.

Quant à la présence du *chlore libre* dans cette liqueur, tous les essais que nous en avons tentés pour les rechercher n'ont pu nous faire admettre une telle hypothèse; l'absence de toute odeur, et la nullité d'action de cette liqueur sur la couleur bleue d'une faible solution de sulfate d'indigotine, ne permettent pas de supposer qu'il y ait séparation d'une portion de chlore dans le contact de la fibrine avec la solution de bichlorure de mercure.

Quant à la fibrine qui avait macéré dans la solution de sublimé, nous avons constaté, en la traitant par la *solution saturée de chlorure de sodium* et les *solutions alcalines*, soit par une *solution de protochlorure d'étain*, qu'elle était combinée comme l'albumine à du bichlorure de le mercure et que ce composé se comportait, sous plus

d'un rapport, comme le composé albumineux précédemment étudié.

Cette combinaison insoluble de fibrine et de bichlorure de mercure se trouve en partie détruite, lorsqu'on la place dans une solution saturée de sel marin ou hydrochlorate d'ammoniaque ; alors la solution saline renferme une portion du bichlorure de mercure, et la fibrine qui reste après cette réaction, quoique non privée entièrement du bichlorure qui s'était combiné avec elle, a repris la plupart de ses propriétés physiques, telles que sa demi-transparence, son élasticité et sa consistance ordinaire.

Quoique les faits que nous avons rapportés dans le cours de ce travail établissent que, dans son contact avec la *fibrine* et l'*albumine*, le sublimé corrosif s'y combine immédiatement, sans éprouver de décomposition, nous sommes loin de penser que cette combinaison puisse persister, sans s'altérer, au bout d'un temps plus ou moins long, surtout sous l'influence de la lumière directe ou diffuse ; quelques expériences que nous avons faites sur ces composés, préparés depuis plusieurs mois, nous ont démontré que la décomposition qui s'est produite presque toujours superficielle et légère était un résultat secondaire, occasionné par les causes que nous avons indiquées ci-dessus ; d'ailleurs, cette altération est conforme à ce qu'on a déjà observé et à ce qu'on remarque sur le sublimé qui, mis en contact avec des *principes ou produits immédiats*, dissous dans l'eau, se transforme toujours partiellement au bout d'un certain temps, en *protochlorure de mercure.*

Conclusions.

Il résulte, des faits consignés dans ce Mémoire,

1° Que l'*albumine* et la *fibrine* se combinent instan-
ément au bichlorure de mercure sans se décomposer,
ntrairement à ce qu'ont avancé quelques auteurs ;

2° Que le composé formé par l'albumine et ce chlo-
re jouit de la propriété que nous lui avons reconnue
être soluble à froid, dans les solutions des *chlorures*,
omures, et *iodures alcalins* ;

3° Que ce composé d'albumine et de bichlorure de
ercure, qu'on pourrait distinguer sous le nom de *chlo-
hydrargirate d'albumine*, en se conformant à la no-
enclature admise dans l'ouvrage de M. Dumas, pour
signer les combinaisons du sublimé corrosif avec les
mposés binaires inorganiques, est formé de *dix atomes
albumine* et *un atome de bichlorure de mercure* ;

4° Que la solubilité de ce composé albumineux dans
au salée (solution de chlorure de sodium) doit éveil-
l'attention des médecins et les engager, dans le traite-
nt de l'empoisonnement par le sublimé, au moyen du
nc d'œuf délayé dans l'eau, à provoquer le vomisse-
nt le plus tôt possible, pour éviter qu'une partie du
mposé, formé par l'antidote, ne reste dissous dans les
ganes digestifs, à la faveur du sel contenu dans les ali-
ens ;

5° Enfin, l'on peut déduire des observations faites sur
fibrine et l'albumine, que dans l'emploi du sublimé
rrosif, proposé d'abord par Chaussier, pour la conser-
tion de certaines pièces anatomiques dans les collec-
ons, il s'établit entre le tissu organique et le bichlorure
mercure, une combinaison analogue à celles que nous
rons signalées dans ce Mémoire pour l'albumine et la
brine.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	9 heures du matin. Therm. extér.	9 heures du matin. Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Midi. Therm. extér.	Midi. Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	3 heures du soir. Therm. extér.	3 heures du soir. Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	9 heures du soir. Therm. extér.	9 heures du soir. Hygr.	Thermomètre. maxim.	Thermomètre. minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	767,34	− 1,4		767,83	− 1,0		767,35	− 1,6		768,63	− 3,5		− 1,0	− 5,0	Couvert.	N.
2	768,76	− 5,0		768,12	− 1,8		767,87	− 0,8		768,55	− 0,5		− 0,7	− 8,9	Nuageux.	N N. O.
3	767,28	− 5,0		766,55	− 2,2		765,69	+ 0,8		765,87	+ 1,2		+ 1,4	− 7,2	Couvert.	O.
4	767,39	+ 1,2		767,66	+ 1,8		767,48	+ 2,8		767,94	− 3,1		+ 1,8	+ 0,4	Couvert.	S.
5	763,69	− 2,6		761,89	− 2,8		760,62	− 3,4		759,89	− 0,6		+ 0,2	− 4,9	Couvert.	S. S. E.
6	757,53	+ 3,1		757,05	+ 3,7		756,49	+ 4,2		756,13	+ 5,2		+ 5,2	− 0,1	Couvert.	O. S. O.
7	754,57	+ 6,2		755,02	+ 7,5		756,21	+ 5,0		758,65	+ 4,5		+ 8,1	+ 3,0	Pluie.	O. S. O.
8	764,58	+ 1,0		765,00	+ 4,1		765,80	+ 4,0		767,63	+ 2,4		+ 5,7	+ 0,5	Vaporeux.	O.
9	769,31	+ 0,6		769,02	+ 1,8		768,60	+ 1,1		768,06	− 0,2		+ 1,8	− 0,7	Couvert.	S. S. O.
10	761,72	0,0		759,77	+ 1,5		757,25	+ 2,6		755,16	+ 6,3		+ 7,6	− 1,5	Couvert.	S. S. O.
11	760,40	+ 1,5		760,24	+ 2,4		760,49	+ 2,2		761,97	0,0		+ 2,4	+ 1,4	Très vaporeux.	N. E.
12	763,54	− 2,1		762,32	+ 1,0		761,09	+ 1,2		757,23	+ 0,5		+ 1,6	− 3,0	Beau.	S. S. E.
13	751,12	+ 5,7		749,25	+ 8,0		747,25	+ 9,7		746,71	+ 11,7		+ 11,2	0,0	Pluie.	S. O.
14	753,74	+ 3,7		755,18	+ 4,8		756,58	+ 4,0		760,30	+ 1,8		+ 5,0	+ 2,4	Beau.	N, N. O.
15	763,78	+ 0,3		763,62	+ 0,4		763,74	+ 0,6		764,88	− 1,7		+ 0,8	0,0	Beau.	N. N. E.
16	765,55	− 3,9		765,19	− 1,9		764,95	− 1,7		763,91	− 3,5		+ 1,6	− 4,9	Très nuageux.	E. N. E.
17	764,87	− 4,8		763,86	− 2,8		762,76	− 1,0		761,85	+ 0,2		+ 1,0	− 5,8	Beau	E.
18	759,28	+ 1,9		758,21	+ 2,0		757,23	+ 2,1		756,33	+ 1,7		+ 2,1	+ 0,4	Couvert.	E. N. E.
19	754,12	+ 1,2		752,93	+ 0,4		752,35	0,0		752,26	− 1,4		+ 0,6	− 1,4	Couvert.	N. E.
20	752,14	− 1,4		751,84	− 1,0		751,38	− 0,5		752,39	− 1,0		+ 0,4	− 2,0	Couvert.	S. S. O.
21	752,76	+ 0,5		751,99	+ 2,7		751,83	− 3,8		750,95	+ 2,9		+ 3,8	− 1,5	Couvert.	S.
22	749,31	+ 4,3		747,47	+ 6,4		747,09	+ 7,9		748,28	+ 7,6		+ 8,3	+ 2,1	Couvert.	S.
23	749,61	+ 8,0		748,60	+ 9,2		748,02	+ 10,2		748,35	+ 9,0		+ 11,8	+ 7,1	Eclaircies.	S. S. O.
24	750,60	+ 8,7		750,53	+ 10,7		749,61	+ 10,6		748,91	+ 8,3		+ 10,6	+ 8,0	Couvert.	S. O.
25	748,56	+ 8,7		748,90	+ 10,1		748,06	+ 10,4		747,33	+ 9,1		+ 10,9	+ 7,4	Couvert.	S.
26	745,59	+ 7,3		745,00	+ 8,0		744,48	+ 8,8		744,47	+ 8,5		+ 9,2	+ 7,0	Pluie.	E. S. E.
27	745,53	+ 7,6		746,71	+ 6,7		747,05	+ 6,2		748,94	+ 4,6		+ 7,7	+ 7,1	Couvert.	N. E.
28	749,48	+ 4,0		749,34	+ 4,1		749,29	+ 2,9		750,42	+ 2,0		+ 4,1	+ 3,4	Brouillard humide.	N. N. O.
29	751,86	+ 2,0		751,99	+ 2,9		751,93	+ 3,2		753,48	+ 2,0		+ 3,1	+ 1,0	Couvert.	S. S. O.
30	755,05	+ 4,2		754,92	+ 7,7		754,78	+ 5,6		755,94	+ 6,4		+ 9,1	0,0	Nuageux.	S. S. E.
31	758,65	+ 5,9		758,74	+ 7,8		758,64	+ 8,2		758,52	+ 6,5		+ 5,4	+ 4,9	Couvert.	S. O.
1	764,20	− 0,2		763,79	+ 1,3		763,35	+ 1,6		763,63	+ 1,0		+ 3,0	− 2,0	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	758,85	+ 0,2		758,26	+ 1,5		757,78	+ 1,7		757,97	+ 0,8		+ 2,3	− 1,3	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,555
3	750,62	+ 5,6		750,38	+ 6,9		750,07	+ 7,3		750,51	+ 6,1		+ 7,9	+ 4,2	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 3,260
	757,65	+ 2,0		757,25	+ 3,3		756,84	+ 3,6		757,15	+ 2,5		+ 4,5	+ 0,4	Moyenne du mois + 2,4.	

Mémoire sur l'Influence des Défrichemens dans la Diminution des Cours d'Eau;

PAR M. BOUSSINGAULT.

C'est une question importante, et aujourd'hui généralement agitée, que celle de savoir si les travaux agricoles des hommes peuvent modifier le climat d'un pays. Les grands défrichemens, les desséchemens des marais qui influent sur la répartition de la chaleur pendant les différentes saisons de l'année, influent-ils aussi sur les eaux vives qui arrosent une contrée, soit en diminuant la quantité de pluie, soit en permettant aux eaux pluviales une évaporation plus prompte, lorsque des forêts étendues ont été abattues et transformées en grandes cultures?

Dans de nombreuses localités, on a cru reconnaître que, depuis un certain nombre d'années, des cours d'eau utilisés comme moteurs, se sont très sensiblement amoindris.

Sur d'autres points, on est fondé à croire que les rivières sont devenues moins profondes; et l'étendue croissante des plages recouvertes de galets, qui apparaissent sur leurs bords, semble attester la disparition d'une partie de leurs eaux; enfin des sources abondantes se sont presque taries. Ces remarques ont principalement été recueillies dans les vallées qui sont dominées par des montagnes, et l'on croit avoir remarqué que cette dimi-

nution des eaux a suivi de près l'époque à laque
commencé à détruire sans aucun ménagement
qui se trouvaient répartis à la surface du pays.

Ces faits sembleraient indiquer que là où des
mens se sont effectués, il y pleut moins qu'au
c'est en effet l'opinion qui prévaut assez général
cet égard, et si on l'admettait, sans un examen
profondi, on serait conduit à tirer tout d'abo
conséquence, que les défrichemens diminuent l
tité annuelle de pluie qui tombe sur une contr
en même temps que l'on a constaté les faits que
de rapporter, on a observé que, depuis le déb
des montagnes, les rivières et les torrens, qui s
avoir perdu une partie de leurs eaux, présen
crues subites et tellement extraordinaires qu'i
sulte souvent de grands désastres. De même on
la suite de violens orages, des sources à peu pr
surgir tout-à-coup avec impétuosité, pour se tari
après (1). Ces dernières observations, on le con
lement, doivent avertir de ne pas embrasser lég
l'opinion commune, qui admet que la coupe
diminue la quantité annuelle de pluie : car il n
rien d'impossible à ce que, non seulement cette
de pluie n'ait pas varié ; mais il pourrait encor
que le volume des eaux courantes fût resté l
malgré les apparences de sécheresse présentée
taines époques de l'année par les rivières et les
peut-être y trouverait-on cette seule différence

(1) Observation communiquée par M. Larinière dans
de la Société des Sciences naturelles.

coulement de la même masse d'eau devient beaucoup plus irrégulière par l'effet du déboisement : par exemple, si les basses eaux que présente le Rhône, pendant une partie de l'année, étaient compensées exactement par un nombre suffisant de grandes crues, il en résulterait qu'aujourd'hui ce fleuve porterait encore à la Méditerranée le même volume d'eau qu'il y versait anciennement, à une époque antérieure aux déboisemens qui ont eu lieu près de ses sources, et lorsque, probablement, sa profondeur moyenne n'était pas, comme de nos jours, sujette à des variations considérables. S'il en était ainsi, les forêts auraient toujours cet avantage, qu'elles régulariseraient, qu'elles ménageraient en quelque sorte l'écoulement des eaux pluviales. Si réellement les eaux courantes deviennent plus rares, à mesure que les défrichemens prennent de l'extension, cela doit tenir à ce qu'en effet les pluies sont devenues moins abondantes, ou bien à ce que l'évaporation est grandement favorisée par un sol privé d'arbres qui n'est plus abrité à la fois contre les rayons du soleil et contre le vent. Ces deux causes, qui agissent toujours dans le même sens, doivent souvent se combiner, et avant de chercher à évaluer isolément ce qui appartient à l'une et à l'autre, il convient d'abord de constater s'il est bien établi que les eaux courantes diminuent à la surface d'une contrée, au milieu de laquelle s'opère un grand défrichement ; en un mot, il faut voir si l'on n'a pas pris l'apparence du fait pour la réalité. C'est là, au reste, le point utile de la question ; car une fois établi que les déboisemens atténuent le volume des cours d'eau, il est beaucoup moins important de savoir si cette diminution est due à telle ou telle cause. Il faut donc recher-

cher s'il ne se trouve pas dans la nature un ordre de phénomènes qui puisse servir de criterium, pour arriver à la solution de cette question.

Les lacs qui se trouvent, soit dans les plaines, soit sur les divers étages des chaînes de montagnes, me paraissent éminemment propres à éclairer cette discussion. On peut, en effet, considérer les lacs comme des jauges naturelles, destinées à évaluer, sur une échelle colossale, les variations qui peuvent avoir lieu dans la quantité d'eaux courantes qui arrosent un pays. Si la masse de ces eaux éprouve une variation, dans un sens quelconque, il est évident que cette variation, et le sens dans lequel elle aura lieu, sera indiquée par le niveau moyen du lac, par la raison qui fait que le niveau d'un lac varie à différentes époques de l'année, selon que la saison est sèche ou pluvieuse. Ainsi, le niveau moyen d'un lac s'abaissera, si la quantité annuelle d'eau courante qui coule sur une contrée, diminue; il s'élèvera, au contraire, si ces eaux vives deviennent plus abondantes; enfin ce niveau restera stationnaire, si le volume d'eau qui se rend dans le lac n'éprouve aucune variation. Dans la discussion qui va suivre, j'ai fait usage, de préférence, des observations relatives aux lacs qui n'ont pas d'issues; la raison en est facile à saisir, puisqu'il s'agit de constater des changemens de niveau, souvent assez faibles. Je ne néglige pas cependant ce qui est relatif aux lacs qui laissent déborder les eaux par un canal; parce que j'ai la conviction que leur étude peut encore conduire à des résultats assez précis. Avant d'entrer en matière, je dois donner quelques éclaircissemens, afin de bien assigner la valeur que j'attache au mot *changement de niveau*.

Les géologues reconnaissent que partout à la surface
globe le niveau des eaux a éprouvé des variations
nsidérables, soit qu'on porte son attention sur les bords
la mer, ou dans le voisinage des grands lacs. Le fait
t constant et n'est révoqué en doute par personne. On
est pas aussi généralement d'accord sur la réalité du
ıénomène ; les uns, et c'est le plus grand nombre, pré-
ndent que dans beaucoup de cas le changement de ni-
au n'est qu'apparent, que les masses d'eau ne se sont
is abaissées, mais que les côtes ont été soulevées. Les
ltres, au contraire, voient une véritable disparition de
masse de liquide, un vrai desséchement ; de part et
autre, on apporte des raisons en faveur de l'une ou
l'autre manière de voir : je n'ai pas besoin de pren-
e part, pour le moment, dans la dispute qui divise les
ologues. Je n'aurai nullement à m'occuper des côtes
ignées par l'Océan ; je n'invoquerai pas davantage les
andes différences de niveau qui ont évidemment eu
eu dans certains lacs, à la suite de circonstances géolo-
ques qui se trouvent en dehors de mon sujet ; ces varia-
ons, souvent énormes, paraissent, en général, avoir été
casionnées par de violentes catastrophes qui, à très peu
exceptions près, ont été antérieures aux temps histo-
ques. Je ne ferai usage que des changemens de niveau
servés dans les lacs par nos devanciers ou par nos con-
mporains : en un mot, je n'attacherai de valeur qu'aux
its qui se sont accomplis sous les yeux des hommes,
isque c'est l'influence de leurs travaux agricoles sur
état météorologique de l'atmosphère que je me propose
apprécier. Ce que j'ai à dire a été particulièrement ob-
rvé en Amérique. Toutefois, je chercherai à établir

que ce qui est vrai pour l'Amérique l'est encore pour tout autre continent.

Un des pays les plus intéressans de Venezuela est, sans aucun doute, la vallée d'Aragua, située à une petite distance de la côte, douée d'un climat chaud et d'un sol d'une fertilité sans exemple; elle réunit tous les genres de culture propre aux régions tropicales; sur les monticules qui s'élèvent du fond de la vallée, on ne voit pas sans étonnement des champs qui rappellent l'agriculture de l'Europe. Le blé réussit assez bien sur les hauteurs qui dominent la Vittoria; bornée au nord par la chaîne du littoral, au sud par un système de montagnes qui la sépare des Llanos; la vallée d'Aragua se trouve limitée à l'est et à l'ouest par une série de collines qui la ferment complétement. Par cette singulière configuration du terrain, les rivières qui prennent naissance dans son intérieur n'ont aucune issue vers l'Océan. Leurs eaux s'accumulent dans la partie la plus basse de la vallée et forment, par leur réunion, le beau lac de Tacarigua ou de Valencia. Ce lac, qui, au rapport de M. de Humboldt, excède en étendue celui de Neufchâtel, en Suisse, est élevé de 439 mètres au dessus de la mer; sa longueur est d'environ dix lieues; sa plus grande largeur ne dépasse pas deux lieues et demie. A l'époque où M. de Humboldt visitait la vallée d'Aragua, les habitans étaient frappés du desséchement graduel que subissait le lac depuis une trentaine d'années. En effet, il suffisait de comparer les descriptions données par les anciens historiens, avec son état actuel, pour reconnaître, après avoir fait une large part pour les exagérations, que les eaux s'étaient cons-

rablement abaissées. Les faits parlaient assez haut ux-mêmes.

Oviedo (1) qui, vers la fin du quinzième siècle, avait souvent parcouru la vallée d'Aragua, dit positivement le Nueva Valencia fut fondée en 1555, à une demi-de du lac de Tacarigua ; en 1800, M. de Humboldt connut que cette ville se trouvait éloignée du rivage 2700 toises (2).

L'aspect du terrain en apportait d'ailleurs de nouvelles euves ; des monticules qui s'élèvent dans la plaine con-rvent encore aujourd'hui le nom d'îles, qu'elles por-ient autrefois à plus juste titre, lorsqu'elles étaient en-ronnées d'eau. Les terres, mises à nu par le retrait du :, étaient transformées en admirables cultures de co-nniers, de bananiers et de cannes à sucre. Des con-uctions élevées près du rivage voyaient les eaux s'éloi-er d'année en année. En 1796, des îles nouvelles firent ir apparition. Un point militaire important, une for-esse bâtie en 1740, dans l'île de la *Cabrera*, se trou-t alors dans une péninsule (3). Enfin dans deux îles granit, celles de *Cura* et de Cabo-Blanco, M. de Hum-dt rencontra, dans des broussailles, à quelques toises dessus du niveau des eaux, du sable fin, rempli élicites (4). Des faits aussi clairs, aussi certains, n'a-ent pu manquer de faire naître, de la part des savans

---

) Son *Historia de la provincia de Venezuela* a été publiée en l.

) Humboldt, t. v, p. 165.

) Humboldt, t. x, p. 148.

) Humboldt, t. v, p. 170.

du pays, de nombreuses explications, qui toutes avaient de commun une issue souterraine, qui permettait aux eaux du lac un libre écoulement (1) vers l'Océan. M. de Humboldt fit justice de ces hypothèses, et après un mûr examen des localités, ce célèbre voyageur n'hésita pas à voir la cause de la diminution des eaux du lac de Tacarigua dans les nombreux défrichemens qui avaient eu lieu depuis un demi-siècle, dans la vallée d'Aragua. « En abattant les arbres qui couvrent la cime et le flanc des montagnes, a-t-il dit, les hommes, sous tous les climats, préparent aux générations futures deux calamités à la fois : un manque de combustible et une disette d'eau (2). »

Depuis Oviedo qui, comme tous les chroniqueurs, a gardé un silence absolu sur une diminution du lac, la culture de l'indigo, celle de la canne, du coton, du cacao avaient pris une immense développement. La vallée d'Aragua présentait, en 1800, une population aussi dense qu'aucune des parties les mieux peuplées de la France. On était agréablement surpris de l'aisance qui régnait dans les nombreux villages habités par cette population industrieuse. Tel était l'état prospère de ce beau pays, quand M. de Humboldt habitait la Hacienda de Cura.

Vingt-deux ans plus tard, j'explorais à mon tour la vallée d'Aragua. J'avais fixé ma résidence dans la petite ville de Maracay. Depuis plusieurs années, les habitans avaient fait la remarque que non seulement les eaux du lac avaient cessé de diminuer, mais qu'elles avaient subi

---

(1) Humboldt, t. v, p. 171.
(2) Humboldt, t. v, p. 173.

une hausse très sensible. Des terrains, naguère occupés par des plantations de coton, étaient submergés. Les îles de las Nuevas Aparecidas, qui étaient sorties des eaux en 1796, étaient devenues, de nouveau, des hauts fonds dangereux pour la navigation. La langue de terre de la Cabrera, au côté nord de la vallée, était tellement étroite, que la plus petite crue du lac l'inondait totalement. Un vent soutenu du nord-ouest suffisait pour couvrir d'eau la route qui conduit de Maracay à Nueva Valencia.

Les craintes, qui pendant si long-temps avaient inquiété les habitans riverains, étaient changées de nature; ce n'était plus le desséchement complet du lac que l'on redoutait. On se demandait si les envahissemens successifs de ces eaux continueraient encore long-temps à s'emparer des propriétés; ceux qui avaient expliqué la diminution du lac en imaginant des canaux souterrains s'étaient empressés de les boucher, pour donner raison de l'exhaussement des eaux.

Dans les vingt-deux ans qui venaient de s'écouler, de graves événemens politiques s'étaient accomplis. Venezuela n'appartenait plus à l'Espagne. La paisible vallée d'Aragua avait été le théâtre des luttes les plus sanglantes; la guerre à mort avait désolé ces riantes contrées, décimé ses populations. Au premier cri d'indépendance, un grand nombre d'esclaves trouvèrent leur liberté en servant sous les drapeaux de la nouvelle république. Les grandes cultures furent abandonnées, et la forêt si envahissante sous les tropiques eut bientôt repris une grande partie du terrain que les hommes lui avait arraché par plus d'un siècle de travaux constans et pénibles.

Lors de la prospérité croissante de la vallée d'Aragua,

les principaux affluens du lac étaient détournés pour servir à de nombreuses irrigations ; le lit des rivières se trouvait à sec pendant plus de six mois de l'année. A l'époque que je rappelle, leurs eaux qui n'étaient plus utilisées, coulaient librement.

Ainsi, pendant le développement de l'industrie agricole de la vallée d'Aragua, lorsque les défrichemens se multiplient, quand les grandes cultures prennent de l'extension, le niveau du lac baisse graduellement ; plus tard, durant une période de désastres, heureusement passagers, les défrichemens s'arrêtent, les terres occupées par la grande culture sont en partie rendues à la forêt ; alors les eaux cessent de baisser, et bientôt elles prennent un mouvement ascensionnel non équivoque.

Je porterai maintenant la discussion, sans toutefois sortir de l'Amérique, dans une région où le climat est analogue à celui de l'Europe ; là, on peut parcourir des champs immenses couverts de céréales : je veux parler des plateaux de la Nouvelle-Grenade, de ces hautes vallées, élevées de 2000 à 3000 mètres, et dans lesquels, on éprouve, pendant toute l'année, une température de 14 à 16° centig. Les lacs sont fréquens dans les Cordilières : il me serait facile d'en décrire un grand nombre ; mais je me bornerai à citer ceux qui ont été le sujet d'anciennes observations.

Le village d'Ubaté se trouve placé dans le voisinage de deux lacs : il y a environ soixante ans, ces deux lacs n'en formaient qu'un seul (1).

Les anciens habitans ont vu successivement les eaux

---

(1) J'ai trouvé la hauteur de ces lacs de 2560 mètres.

diminuer et de nouvelles plages s'étendre d'année en année. Aujourd'hui des champs de blé, d'une fertilité extrême, couvrent un terrain qui était encore complétement inondé il y a trente ans (1).

Il suffit de parcourir les environs d'Ubaté, de consulter les plus vieux chasseurs du pays, de compulser les archives des paroisses, pour rester convaincu que de nombreuses forêts ont été abattues. Les défrichemens continuent, et il est constant que la retraite des eaux, bien que beaucoup plus lente qu'autrefois, n'a pas encore entièrement cessé.

Le lac de Fuquené, situé dans la même vallée, à l'est d'Ubaté, mérite toute notre attention. Par des mesures barométriques, faites avec un soin extrême, j'ai trouvé qu'il a la même élévation que ceux d'Ubaté. Il y a près de deux siècles que ce lac fut visité par don Lucas Fernandes de Piedrahita, évêque de Panama, à qui l'on doit l'*Histoire de la conquête de la Nouvelle-Grenade*; cet auteur, dont j'ai eu plus d'une fois l'occasion de constater l'exactitude qu'il a mise dans l'évaluation des distances, donne au lac de Fuquené dix lieues de longueur sur trois lieues de largeur (2). Par une circonstance des plus heureuses, le docteur Roulin a eu, il y quelques années, l'occasion de lever un plan de ce lac, auquel il a trouvé une lieue et demie de longueur sur une lieue de largeur.

---

(1) L'abaissement du niveau moyen d'un lac est d'autant plus facile à constater, qu'une baisse de 3 à 4 pouces met souvent à sec une très grande surface de terrain.

(2) Piedrahita, *Historia de la conquista de la Nueva Granada*, p. 5.

On pourrait craindre que les dimensions adoptées par Piedrahita ne soient exagérées. Je ne le crois pas; et en m'appuyant d'un côté sur mes nivellemens barométiques, de l'autre sur le silence qu'ont gardé les anciens chroniqueurs à l'égard des lacs d'Ubaté, silence qui serait d'autant plus remarquable qu'ils ont cité des amas d'eau beaucoup moins considérables; j'incline à croire qu'à l'époque où l'évêque de Panama visitait ce pays, il n'y avait qu'un seul grand lac qui se continuait sans interruption, depuis Ubaté jusqu'à Fuquené. Dans cette supposition, l'évaluation de Piedrahita n'a plus rien d'exagéré. Au reste, le fait de la retraite des eaux est beaucoup plus important que l'évaluation de la surface du terrain laissé à sec; ce fait n'est révoqué en doute par personne : les habitans de Fuquené savent tous que le village fut bâti très près du lac : aujourd'hui il se trouve à environ une lieue. Anciennement, on procurait aisément à Fuquené les bois de construction dont on avait besoin; les montagnes qui s'élèvent de part et d'autre de la vallée étaient couvertes, jusqu'à une certaine hauteur, des arbres propres à ces régions froides; le chêne de la Cordilière (*encinos*) y abondait; on y trouvait aussi de nombreux lauriers (*myrica*), dont on tirait une grande quantité de cire. Maintenant, ces montagnes sont presque totalement déboisées : c'est principalement l'exploitation des sources salées de Taosa et d'Enemocon, qui a été la cause de la destruction rapide des bois, dans les environs d'Ubate et de Fuquené. A tous ces faits authentiques, et que je pourrais au besoin multiplier, on peut répondre que la disparition des eaux, tout incontestable qu'elle est, aurait peut-être eu lieu sans le déboisement. On peut soutenir à la rigueur que le desséchement est dû à une tout

autre cause à nous inconnue, et qu'il faut la ranger parmi les nombreux phénomènes dont nous constatons la réalité, mais qu'il ne nous est pas donné d'expliquer.

Je n'ai pas à citer ici, comme j'ai pu le faire pour le lac de Valencia, une recrudescence des eaux, occasionée par l'abandon de la culture et l'apparition de nouveaux bois. Je pourrais cependant invoquer, en faveur de l'opinion que je défends, la lenteur du desséchement dans la vallée de Fuquené, depuis que l'abattage des arbres a presque totalement cessé. Les cultivateurs ne voyant plus se former aussi rapidement qu'autrefois ces terrains fertiles que le lac abandonne, pensent déjà au moyen d'obtenir directement ce qu'ils obtenaient par l'effet du déboisement du pays. C'est dans ce but qu'en 1826 des spéculateurs avisaient au moyen propre à dessécher entièrement le fond de la vallée, en ouvrant une issue aux eaux du lac. Je préfère présenter une preuve évidente, et je la trouverai, je pense, en continuant à étudier des phénomènes du même ordre. Je vais montrer que des lacs, qui sont dans une situation telle que jamais aucun déboisement n'a eu lieu dans leurs alentours, n'ont éprouvé aucun changement dans leur niveau.

Je commencerai par le lac de Tota, parce qu'il n'est pas très éloigné de Fuquené; qu'il se trouve d'ailleurs dans des circonstances géologiques semblables, et qu'il est en même temps le lac le plus curieux qu'on puisse rencontrer dans toute la Nouvelle-Grenade.

Le lac Tota est placé sur un point très élevé de la Cordilière de Sogamoso; son élévation doit approcher de 4,000 mètres. A cette hauteur, la végétation disparaît presque entièrement. On aperçoit çà et là, dispersées sur la roche de grès, quelques unes des plantes qui carac-

térisent la région des Paramos, des Saxifrages, des Freylejones, enduits d'un épais duvet, et les graminées, semblables à de la paille sèche, qui ont fait donner aux Savanes le nom de *Pajonales*.

Le lac est à peu près circulaire, et Piedrahita, qui le visita en 1652, lui donne deux lieues de diamètre; ses eaux, quand elles sont soulevées par les vents, forment des vagues qui rendent la navigation dangereuse. Une tradition, bien antérieure à la découverte de l'Amérique, fait résider dans le lac un monstre marin : c'est lui qui agite ses eaux et les verse sur le chemin qui est marqué sur le rivage.

Des personnes dignes de foi m'ont assuré avoir vu à la surface du lac, non un monstre, comme l'affirment les Indiens, mais bien une masse d'eau s'élever subitement et communiquer en retombant une agitation telle à la masse liquide que les vagues viennent inonder la route que les voyageurs sont obligés de parcourir. Tout le monde reconnaîtra à cette description un phénomène analogue aux seiches du lac de Genève. Les Indiens ont la prétention de pouvoir prédire, par l'aspect de l'atmosphère, l'agitation des eaux, ou, comme ils le disent, si le lac doit se fâcher; il est alors prudent de ne pas se mettre en route. En 1652, le chemin passait, comme il passe encore aujourd'hui, tout au bord du lac, et les seiches qui se succédaient alors avec autant de fréquence qu'à présent, rendaient le trajet tout aussi dangereux, la route se trouvant comprise entre le lac et un mur de rochers élevés. Les eaux baignent les mêmes roches, et leur niveau n'a pas éprouvé plus de changement que la contrée déserte et stérile qui les environne.

Peut-être trouvera-t-on que je ne devais pas faire entrer, comme élément de la discussion, la description d'un lac placé à la dernière limite de la vie végétale.

Dans la crainte que l'exemple que j'ai cru devoir choisir, parce qu'il me paraissait frappant, doive être repoussé précisément parce qu'il est pris au milieu d'une contrée rocheuse et pour ainsi dire dénuée de végétation, je me vois forcé de décrire de nouveaux lacs, moins élevés que celui de Tota et dont les eaux sont restées stationnaires depuis des siècles, bien qu'ils soient placés au centre d'un pays riche par son agriculture, mais dont l'aspect n'a jamais changé : c'est près de l'équateur, dans la province de Quito, que je les ai étudiés.

En laissant Ibarra pour se rendre à Quito, on traverse une vallée charmante, dans laquelle se rencontre le lac de San-Pablo; les Indiens lui conservent son ancien nom de Chilcapan; j'ai trouvé qu'il est élevé de 2763 mètres au dessus de l'Océan. La température correspondante à cette hauteur, ne permet plus la culture du blé ni celle du maïs; mais on aperçoit de nombreux champs d'orge, d'avoine et de pommes de terre; tout le fond du pays consiste en beaux pâturages, les collines sont couvertes de moutons que l'on élève pour l'exploitation des laines, qui alimentent les fabriques de draps de la province. Les nombreux villages qui avoisinent le lac existaient bien avant la conquête; la masse de la population est encore purement indienne; elle a conservé ses usages et son idiome; les choses paraissent se trouver dans l'état où elles étaient sous l'empire des Incas. La seule différence essentielle qu'il soit peut-être possible de signaler, c'est le pacage des moutons qui a remplacé celui des lamas; toutefois

ces derniers animaux sont encore assez communs; on rencontre fréquemment sur les routes des troupeaux de lamas, conduits par un Indien qui les dirige, chargés de marchandises vers les villes voisines.

Un fait admis par tout le monde, c'est que le plateau de San-Pablo n'est plus boisé, depuis un temps immémorial. Sous les Incas, c'était déjà une terre de pacage. Des bergeries, établies depuis plus d'un siècle au bord du lac, n'ont pas vu le rivage s'éloigner; et la route que suivit Huayna-Capac, quand il partit de Quito pour aller faire la conquête de Otavalu, fixe encore aujourd'hui la limite des eaux.

La Cordilière qui sépare la vallée de San-Pablo des côtes de la mer du Sud est couverte, sur la pente orientale, de forêts épaisses presque impénétrables. J'indique cette circonstance, parce que j'ai la conviction qu'un grand déboisement, qui aurait lieu au dessous d'un lac alpin, même à une assez grande distance, influerait encore sur le niveau des eaux.

Je pourrais citer, sans m'éloigner beaucoup de la localité que je viens de faire connaître, le singulier lac de Cuicocha qui occupe un bassin trachytique, dans lequel deux îles, examinées avec beaucoup de soin par le colonel Hall, attestent la stabilité et la constance de son niveau. L'étude du lac de Yaguar-Cocha, ou le lac de Sang, nommé ainsi depuis que Huayna-Capac rougit ses eaux avec le sang de 30,000 Indiens Cañares qu'il y fit égorger, nous conduirait à un résultat semblable. Ces deux lacs n'ont aucune issue; mais j'ai choisi de préférence celui de Chilcapan, précisément parce qu'il a une ouverture naturelle au nord, par laquelle sort le Rio-Blanco. J'ai

voulu montrer, qu'ainsi que je l'ai dit en commençant, les observations faites sur des lacs ouverts n'étaient pas à rejeter. L'effet qui doit tendre à produire un cours d'eau qui sort d'un lac par une gorge est celui de creuser, d'approfondir cette gorge, et, par suite, l'abaissement des eaux. J'ai fait voir que, malgré cette circonstance, les eaux du Chilcapan n'ont pas baissé sensiblement. En examinant avec attention la roche de trachyte, là où le Rio-Blanco prend naissance, je n'ai rien reconnu qui indique une action érosive du cours d'eau. Dans les nombreuses cascades que j'ai été à même d'examiner, je crois avoir reconnu qu'en effet une masse d'eau pouvait, en tombant, creuser profondément les pierres les plus dures; mais je n'ai pas observé que l'action de l'eau fût bien marquée, lorsqu'elle coule sur une roche, à moins que le cours d'eau n'entraîne, comme c'est généralement le cas pour les torrens, des cailloux dont le frottement continuel peut user la surface de la roche sur laquelle ils glissent.

Je terminerai ce que j'ai à dire sur les lacs de l'Amérique méridionale, en parlant de celui de Quilatoa, déjà situé dans l'autre hémisphère, parce qu'il a été exactement observé, à deux époques suffisamment éloignées l'une de l'autre, en 1740 et en 1831.

Quand on séjourne à Latacunga, ville située à peu de distance du Cotopaxi, on entend souvent parler des merveilles de la Laguna de Quilatoa. De temps à autre, ce lac jette des flammes qui embrasent les arbustes qui croissent sur ses bords; il produit de fréquentes détonnations qui s'entendent à une très grande distance. Il n'en fallait pas davantage pour déterminer M. de la Con-

damine, qui en septembre 1738 se trouvait à Latacunga, à entreprendre une excursion au lac de Quilatoa. Il reconnut à ce lac 200 toises de diamètre ; car il est tout-à-fait circulaire : il s'en fallait de 20 toises environ que l'eau n'atteignît ses bords escarpés.

Le 28 novembre 1831, je me trouvais aussi près du lac de Quilatoa. On ne saurait mieux le comparer qu'à un cratère dont le fond est occupé par de l'eau. J'ai trouvé qu'il est élevé de 3918 mètres, c'est-à-dire qu'il appartient à la région froide ; en effet, il est entouré de pâturages immenses, et 500 mètres plus bas se trouve la bergerie de Piliputzin ; à l'est, la cordilière qui descend vers la côte est couverte de forêts à peu près inconnues. Les renseignemens que nous donnèrent les bergers qui vivent dans la proximité du lac, firent disparaître tout le merveilleux qu'on lui attribue ; jamais ils n'avaient vu de flammes sortir de ses eaux ; jamais ils n'avaient entendu de détonnations. Le résultat de mon excursion au lac de Quilatoa fut de constater que les choses se trouvent comme elles étaient à l'époque du voyage de M. la Condamine.

L'étude des lacs, si communs en Asie, conduirait probablement à un résultat conforme à celui qui se déduit des observations faites dans l'Amérique méridionale, savoir, que les eaux qui arrosent une contrée diminuent à mesure que les déboisemens se multiplient, que la culture prend de l'extension. Les travaux récens de M. de Humboldt, qui ont jeté un jour si nouveau sur cette partie du globe, semblent ne laisser que peu de doute à cet égard. Après avoir fait voir que le système de l'Altaï va s'éteindre par une suite de coteaux dans les stepps

de Kirghiz, et que, par conséquent, la chaîne de l'Oural ne se lie pas à l'Altaï, ainsi qu'on le croyait généralement ; ce célèbre géographe montre que précisément là où l'on avait coutume de placer les monts Alghiniques commence une région remarquable de lacs qui se continue dans les plaines qui sont traversées par les rivières d'Ichim, d'Omsk et d'Ob (1). On dirait que ces lacs nombreux sont le résidu de l'évaporation d'une grande masse d'eau qui, jadis, couvrait tout le pays, et qui aurait été fractionnée en autant de lacs particuliers, par la configuration du sol. En traversant le stepp de Baraba, pour se rendre de Tobolsk à Barnaoul, M. de Humboldt a constaté que partout le dessèchement augmente rapidement par l'effet de la culture.

L'Europe possède aussi ses lacs, et il reste à les examiner sous le point de vue qui nous occupe. J'ai parcouru trop rapidement la Suisse pour que mon attention ait pu être suffisamment dirigée sur les lacs de cette contrée intéressante. Heureusement, un observateur illustre nous a laissé des documens précieux qui viennent encore fournir de nouvelles preuves de l'influence de la culture sur la diminution des eaux.

Saussure, dans ses premières recherches sur la température des lacs de la Suisse, examina ceux qui sont placés au pied de la première ligne du Jura.

Le lac de Neufchâtel a huit lieues de longueur ; sa plus grande largeur ne dépasse pas deux lieues. Saussure fut frappé, en le visitant, de l'étendue que ce lac devait avoir

(1) Humboldt, *Fragmens Asiatiques*, t. 1, p. 40-50.

autrefois : car, dit-il, les grandes prairies horizontales et marécageuses, qui le terminent au sud-ouest, ont été indubitablement couvertes d'eau.

Le lac de Bienne a trois lieues de longueur sur une de largeur; il est séparé de celui de Neufchâtel par une suite de plaines qui furent vraisemblablement inondées.

Le lac Morat est aussi séparé du lac de Neufchâtel par des marais horizontaux, qui, à n'en pas douter, étaient autrefois submergés. Alors, ajoute Saussure, les trois grands lacs de Neuchâtel, de Bienne et Morat, étaient réunis dans un seul bassin (1).

En Suisse, comme en Amérique, comme en Asie, les anciens lacs, qu'on pourrait appeler les lacs primitifs, ceux qui occupaient le fond des vallées, lorsque le pays était inculte et sauvage, se sont divisés, par l'effet du desséchement, en un certain nombre de lacs indépendans.

Je terminerai la tâche que je me suis imposée, en utilisant, dans l'intérêt de la discussion que je cherche à éclaircir, les observations de Saussure, sur le lac de Genève. Ce lac est, pour ainsi dire, le point de départ des immenses travaux de ce physicien célèbre. Personne ne l'a mieux étudié que lui.

Saussure admet qu'à une époque bien antérieure aux temps historiques, les montagnes qui dominent le lac étaient ensevelies sous les eaux ; une catastrophe occasionna une débâcle, et bientôt le courant n'occupa plus que le bas de la vallée : le lac de Genève fut formé.

En se fondant sur les monumens construits par les hommes, on ne saurait douter que depuis douze à

(1) Saussure, *Voyage dans les Alpes*, t. II, chap. XVI.

treize cents ans, les eaux du lac de Genève ne se soient graduellement retirées. C'est évidemment sur les plages, qu'elles ont abandonnées, que le quartier de Rive et les rues basses ont été bâtis (1). Cet abaissement de la surface du niveau du lac, poursuit Saussure, n'est pas seulement l'effet du creusement du canal de décharge, il a été produit aussi par une diminution dans la quantité des eaux qui y affluent.

La conséquence qu'il est permis de tirer des observations de Saussure, c'est que depuis douze à treize cents ans les eaux courantes ont diminué graduellement, dans les contrées voisines du lac de Genève. Personne ne contestera, je pense que, durant cette longue période, il n'y ait eu en Suisse d'immenses défrichemens et un progrès toujours croissant dans la culture de ce beau pays. Par l'examen des niveaux des lacs, nous sommes arrivés à cette conclusion que, dans les contrées où se sont opérés de grands défrichemens, il y a eu très probablement diminution dans les eaux vives qui coulent à la surface du terrain; tandis que là où il ne s'est effectué aucun changement, les eaux courantes ne paraissent pas avoir subi de variation.

Les forêts, considérées sous le point de vue qui nous occupe, auraient donc pour effet, d'abord, de conserver le volume des eaux destinées aux usines et aux canaux, et ensuite de s'opposer à ce que les eaux pluviales se réunissent et s'écoulent avec une trop grande rapidité, en mettant un obstacle à l'évaporation.

Qu'un sol couvert d'arbres soit moins propre à favori-

(1) Saussure, *Voyages*, t. 1, chap. VI.

ser l'évaporation qu'un terrain déboisé, c'est ce que tout le monde admettra sans discussion ; mais pour bien observer les différences de ces deux conditions, il faut voyager sur une route qui traverse successivement un pays découvert et un pays boisé, quelque temps après une saison pluvieuse. On remarque alors que les parties de la route qui se trouvent dans la forêt sont encore couvertes de boue, lorsque déjà celles qui sont tracées sur le terrain découvert sont entièrement sèches.

C'est surtout dans l'Amérique méridionale que la difficulté de l'évaporation sur un sol ombragé par des forêts épaisses est plus tranchée. Dans les forêts l'humidité y est constante, même long-temps après la saison des pluies ; les sentiers qui y sont tracés sont, pendant toute l'année, de véritables bourbiers ; l'unique moyen de dessécher ces routes forestières, est de leur donner une largeur de 80 à 100 mètres, ce qui revient à dire qu'il faut faire un véritable défrichement.

Une fois admis que les eaux courantes diminuent par l'effet des défrichemens, il convient d'examiner si cette diminution provient d'une moindre quantité de pluie, ou d'une plus grande évaporation, ou bien encore si elle est due aux irrigations.

J'ai posé en principe, dans le commencement de ce mémoire, qu'il devait être à peu près impossible de faire nettement la part de ces différentes causes. J'essayerai toutefois, en terminant, de les apprécier d'une manière générale. La discussion gagnera déjà quelque chose, si je prouve qu'il peut y avoir diminution d'eaux courantes par l'effet seul du défrichement, sans que ces diverses causes agissent simultanément.

Pour ce qui est relatif à l'irrigation, il faut nécessairement distinguer entre le cas où une grande culture est substituée à la forêt, et celui où un terrain aride, non boisé, est rendu cultivable par l'industrie de l'homme. Dans le premier cas, il est assez probable que l'irrigation ne contribue que pour fort peu de chose dans l'altération le la masse d'eaux courantes ; car on peut bien admettre que la quantité d'eau consommée pour le compte de la végétation d'une surface donnée de forêts, doit égaler, inon surpasser celle qui sera absorbée par une surface égale, livrée à la culture après le déboisement. Alors, 'influence exercée par ce terrain cultivé rentre dans la condition d'un sol défriché, agissant uniquement en favorisant l'évaporation des eaux pluviales. Dans le second :as, c'est-à-dire, dans celui où une grande étendue de pays inculte aura été couverte de culture, il y aura évidemment consommation d'eau par la végétation qu'on y aura favorisée ; l'introduction de l'industrie agricole tendra donc à diminuer les cours d'eaux qui sillonnent ce pays. C'est très probablement à une circonstance semblable qu'il faut attribuer le desséchement graduel des lacs qui jaugent une grande partie des eaux vives du nord de 'Asie. Il est à peu près inutile d'ajouter que, dans une ircconstance de ce genre, l'effet dû seulement à l'évaporation des eaux pluviales n'est pas augmenté ; cet effet oit plutôt être moindre : car sur un sol couvert de plantes, l'eau s'évapore plus difficilement que sur un sol énué de végétation.

Dans les considérations que j'ai présentées sur les lacs e Venezuela, de la Nouvelle-Grenade et de la Suisse, on eut attribuer directement la disparition d'une partie

des eaux courantes tributaires de ces lacs, à une moindre quantité de pluies ; mais on peut soutenir avec tout autant de raison qu'elle est simplement la conséquence d'une évaporation plus rapide des eaux pluviales. Il est effectivement des circonstances sous l'influence desquelles la diminution des eaux vives est occasionnée par une évaporation plus active. J'ai entendu citer à ce sujet un bon nombre d'exemples ; mais dans une discussion de ce genre, c'est moins des faits nombreux que des faits bien avérés qu'il convient d'adopter. Pour ce motif, je me bornerai à rapporter deux observations : l'une est due à M. Desbassyns de Richemond, qui l'a recueillie à l'île de l'Ascension ; l'autre m'est particulière : elle est au nombre des faits que j'ai enregistrés pendant un séjour de plusieurs années aux mines de Marmato.

Dans l'île de l'Ascension, on a vu une belle source placée au bas d'une montagne, primitivement boisée, perdre son abondance et se tarir, lorsqu'on eut coupé les arbres qui couvraient la montagne. On attribua la perte de la source au déboisement. On boisa de nouveau, et quelques années après, la source reparut peu à peu et coula bientôt avec son ancienne abondance.

La montagne métallifère de Marmato est située dans la province de Popayan, au milieu de forêts immenses. Le cours d'eau sur lequel les bocards sont établis est formé par la réunion de plusieurs petits ruisseaux qui prennent naissance sur le plateau de San Jorge : c'est un espace extrêmement boisé qui domine l'établissement.

En 1826, lorsque je visitais ces mines pour la première fois, Marmato consistait en quelques misérables cabanes habitées par des nègres esclaves. En 1830, époque à laquelle je quittai cette localité, Marmato présentait l'as-

pect le plus animé ; on y voyait de grands ateliers, une fonderie d'or, des machines pour diviser et amalgamer le minéral. Une population libre, de près de 3,000 habitans, se trouvait échelonnée sur la pente de la montagne. C'est dire que de copieuses coupes de bois avaient été faites, tant pour la construction des machines et des habitations que pour la fabrication du charbon. Pour la facilité du transport, les coupes avaient eu lieu sur le plateau de San Jorge. Le défrichement durait à peine depuis deux ans que déjà l'on s'aperçut que le volume d'eau dont on dispose pour les machines, avait diminué notablement. Le volume d'eau était mesuré (1) par le travail des machines. La question était grave, car à Marmato une diminution dans la quantité d'eaux motrices est toujours suivie d'une diminution dans le produit en or.

A Marmato, à l'île de l'Ascension, il n'est nullement probable qu'un défrichement local et aussi limité ait pu influer assez sur l'état météorologique de l'atmosphère, pour faire varier la quantité annuelle de pluie qui tombe sur la contrée. Il y a plus, à Marmato, aussitôt qu'on eut constaté la diminution des eaux, on s'empressa d'établir un pluviomètre (2). Dans le cours de la deuxième année d'observation, on mesura une quantité de pluie plus forte que celle recueillie pendant la première année, bien que les défrichemens aient continué, et sans qu'on ait remarqué une augmentation appréciable dans les eaux motrices (3).

---

(1) Un jaugeage exact fait à différentes époques a prouvé la diminution réelle des eaux motrices.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXI, p. 167.

(3) Deux années d'observations udométriques sont suffisantes,

Il est donc vraisemblable que des déboisemens locaux, très peu étendus, peuvent atténuer et même faire disparaître des sources et des ruisseaux, sans que cet effet puisse être attribué à une moindre quantité de pluie.

Il reste à examiner si les grands défrichemens, ceux qui embrassent un pays étendu, peuvent rendre les pluies moins abondantes? Les observations udométriques conduiront seules à résoudre la question. Malheureusement, les observations qu'il est permis de discuter sont trop peu anciennes, et en Europe elles ont été généralement commencées, lorsque les grands déboisemens étaient déjà effectués. Les États-Unis d'Amérique, où les forêts disparaissent avec une inconcevable rapidité, nous présenteront peut-être, dans un temps qui n'est pas très éloigné une série précieuse de faits.

En étudiant, sous les tropiques, le phénomène de la pluie, je suis arrivé à me former, sur la question du déboisement, une opinion que j'ai déjà fait partager à plusieurs observateurs.

Pour moi, il est constant qu'un défrichement très étendu diminue la quantité annuelle de pluie qui tombe sur une contrée.

On a dit depuis long-temps que, dans les régions équinoxiales, l'époque de la saison pluvieuse revient chaque année avec une étonnante régularité : cela est de la plus grande exactitude; seulement, ce fait météorologique ne doit pas être énoncé d'une manière trop générale.

---

même entre les tropiques, pour accuser une variation dans la quantité annuelle de pluie; mais les observations de Marmato établissent que la masse d'eau courante a diminué, bien que la quantité de pluie ait été plus forte la deuxième année.

La régularité dans l'alternance des saisons sèches et luvieuses, est la plus grande possible, dans les contrées ui possèdent un territoire extrêmement varié. Ainsi, n pays qui offre à la fois des forêts et des rivières, des iontagnes et de grandes plaines, des lacs, des plateaux tendus, présente en effet des saisons périodiques parfaite- ient tranchées (1).

Il n'en n'est plus de même si le territoire est plus uni- rme, s'il devient en quelque sorte spécial. L'époque du etour des pluies sera beaucoup moins régulière, si les rrains découverts, arides, dominent; si des cultures 'une grande extension remplacent en partie les forêts; i les rivières sont moins communes, les lacs plus ra- es (2). Les pluies seront alors moins abondantes, et ans un semblable pays, on éprouvera, de temps à autre les sécheresses d'une longue durée.

Si, au contraire, des forêts épaisses recouvrent en pres- que totalité le territoire, si les rivières sont multipliées, es cultures limitées, l'irrégularité dans les saisons aura ncore lieu, mais alors dans un sens différent. Les pluies domineront, et dans certaines années elles deviendront pour ainsi dire continuelles (3).

Le continent américain nous offre, sur un développe- ment immense, deux régions placées sous les mêmes con- ditions de température, et dans lesquelles on rencontre

(1) Venezuela, les Llanos, plateaux de la Nouvelle-Grenade, de Quito, plaines de la Magdalena, province d'Antioquia, provinces de Guayaquil, de Cartagena.

(2) Provinces de Socotro, de Sogamoso, de Cumana, de Coro, de Cacaca (vers Piura).

(3) Choco, forêts de l'Orénoque.

successivement les circonstances les plus favorables à la formation de la pluie et celles qui lui sont entièrement opposées.

A partir de Panama, et en se dirigeant vers le Sud, on trouve la baie de Cupica, les provinces de San Buenaventura, du Choco et d'Esmeraldas; dans ce pays couvert de forêts épaisses et sillonnées par une multitude de rivières, les pluies sont presque continuelles. Dans l'intérieur du Choco, il ne se passe pas un jour sans pleuvoir. Au delà de Tumbez, vers Payta, commence un ordre de choses entièrement différent : les forêts ont disparu ; le sol est sablonneux, la culture à peu près nulle. Ici, la pluie est pour ainsi dire inconnue; lorsque je me trouvais à Payta, il y avait, au dire des habitans, dix-sept ans qu'il n'avait plu.

Ce manque de pluie est commun dans tout le pays qui avoisine le désert de Sechura et s'étend jusqu'à Lima : dans ces contrées, les pluies y sont aussi rares que les arbres.

Ainsi, dans le Choco, dont le sol est couvert de forêts, il y pleut toujours; sur la côte du Pérou, dont le terrain est sablonneux, dénué d'arbres, privé de verdure, il n'y pleut jamais : et cela, comme je l'ai dit, sous un climat qui jouit de la même température, et dont le relief et la distance aux montagnes sont à peu près les mêmes.

Piura n'est pas plus éloigné des andes de l'Assuay que ne le sont les plaines humides du Choco, de la cordilière occidentale.

Les faits que j'ai exposés dans ce Mémoire semblent établir :

1° Que les grands défrichemens diminuent la quantité des eaux vives qui coulent à la surface du pays;

2° Qu'il est impossible de dire si cette diminution

due à une moindre quantité annuelle de pluie, à une
s grande évaporation des eaux pluviales, ou à ces
x effets combinés ;

° Que la quantité d'eaux vives ne paraît pas avoir
é dans les contrées qui n'ont subi aucuns change-
s dus à la culture ;

° Qu'indépendamment de la conservation des eaux
s, les forêts ménagent et régularisent leur écoule-
nt ;

° Que la culture établie dans un pays aride et non
vert de forêts dissipe une partie des eaux courantes ;

° Que par des déboisemens purement locaux, des
rces peuvent disparaître, sans qu'on soit en droit de
clure que la quantité annuelle de pluie ait diminué ;

° Qu'en se fondant sur des faits météorologiques re-
illis dans les régions équinoxiales, on doit pré-
ser que les grands défrichemens diminuent la quan-
annuelle de pluies qui tombe sur une contrée.

Mémoire sur la Composition des Bitumes ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les bitumes, si abondamment répandus à la surface du
be, et dont les usages semblent s'étendre chaque jour,
t été peu examinés. En effet, si on excepte les résul-
s des travaux de M. de Saussure sur le naphte d'A-
auo, on est encore dans une ignorance à peu près com-
ète sur la nature intime des substances bitumineuses.

C'est à l'insuffisance des données fournies par la chimie, qu'il faut attribuer la confusion dans laquelle sont tombés les minéralogistes qui ont essayé de classer les bitumes. On peut, en raison de leur composition définie, assigner une place dans le système au naphte, à l'idrialine, au mellite; mais lorsqu'on arrive aux bitumes glutineux, l'embarras commence; on voit une substance ordinairement liquide comme le pétrole, devenir visqueuse et présenter successivement tous les degrés de consistance, jusqu'à l'asphalte qui est solide et cassant. On a toujours admis, à cause de leur grande combustibilité, que les bitumes sont essentiellement composés de carbone et d'hydrogène, et l'eau que donnent quelques unes de leurs variétés, à la distillation sèche, a fait présumer qu'ils ne sont pas toujours exempts d'oxigène.

Mon attention a d'abord été dirigée sur le bitume des mines de Bechelbronn, dans le département du Bas-Rhin. Dans cette localité, on exploite des couches de sable bitumineux qui font partie d'un terrain tertiaire très étendu. C'est toujours au milieu des dépots d'une époque récente, qu'on rencontre les gisemens importans de bitumes. On les observe encore dans les tufs basaltiques et trachytiques, comme à Pont-du-Château en Auvergne. C'est dans une condition géologique équivalente que j'ai rencontré les immenses amas de goudron minéral de Mendez, sur les bords du Rio-Grande de la Magdalena.

Lorsque le bitume se trouve à l'état coulant, il suffit de le débarrasser des pierres ou des impuretés avec lesquelles il est mêlé. C'est ainsi qu'on recueille, sans aucun travail, le goudron minéral à Payta sur la côte du

rou. Mais quand le bitume est intimement mélangé ec du sable, comme c'est le cas dans le département du s-Rhin, et à Seyssel sur les bords du Rhône, on l'ex- iit en faisant bouillir le minerai avec de l'eau. Le bi- me vient nager à la surface de l'eau bouillante, et on nlève à l'aide d'écumoirs. Les premières écumes con- iant encore du sable, elles sont soumises à une nou- le ébullition. Les secondes écumes, après avoir été dé- iées dans des cuves en bois, afin de les laisser *égoutter*, it portées dans une grande chaudière, où elles sont uffées jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée. Pen- it le refroidissement, le sable fin qui adhérait encore c écumes se dépose. Le bitume ainsi purifié est livré au nmerce.

Les bitumes glutineux présentent des différences no- les dans leur consistance, selon les localités. Ceux de bsann (Bas-Rhin), de Seyssel (Ain), sont tenaces à la ipérature ordinaire; dans un temps froid, ils devien- it solides. Ces bitumes sont propres au goudronnage, is leur emploi spécial réside dans la fabrication du stic bitumineux. Les gisemens de Payta, ceux de la gdalena et de l'île de la Trinité, fournissent des bi- nes qui peuvent se rapporter à la même variété.

On ne connaît aucun gisement important d'asphalte en rope. L'asphalte que l'on voit dans les collections pro- nt de la mer Morte, ou lac Asphaltite. Les usages de minéral sont excessivement bornés. Je puis signaler e mine très abondante d'asphalte : c'est celle de Coxi- ibo près Cuenca, au Pérou. M. de Humboldt, qui, premier, a décrit cette localité, admet que l'asphalte rouve placé dans la partie supérieure du grès rouge.

Je terminerai cet aperçu rapide sur le gisement des bitumes, en rappelant que le naphte et le pétrole coulant se rencontrent en abondance dans les terrains sablonneux de l'Asie, terrains qui probablement appartiennent à une formation nouvelle. Le seul fait qui, à ma connaissance, indique que les bitumes peuvent quelquefois se trouver dans des roches d'une époque ancienne, est celui observé par M. de Humboldt, dans l'Amérique méridionale: ce célèbre voyageur a vu du pétrole sourdre d'un micaschiste, baigné par la mer, à la Punta de Araya, dans le golfe de Cariaco.

Le bitume de Bechelbronn, qui fait le sujet principal de ce travail, est visqueux, d'un brun très foncé. Ses usages lui ont fait donner le nom de graisse minérale, *stein oel,* graisse de Strasbourg. En effet cette matière est substituée avec avantage aux graisses d'origine organique, pour atténuer le frottement dans les machines; et elle est employée avec succès pour graisser les essieux des voitures.

L'alcool à 40° agit sur le bitume, surtout à l'aide de la chaleur; il prend une teinte jaune; après avoir été traité par l'alcool, le bitume devient beaucoup plus consistant. L'éther sulfurique dissout très aisément le bitume; ce dissolvant permet de lui enlever les impuretés qui ont échapé au raffinage.

Soumis dans une cornue à une température de 100°, le bitume de Bechelbronn ne donne aucun produit. Il est dès lors évident qu'il ne renferme pas de naphte. C'est, au reste, ce qu'on aurait pu admettre *à priori*, en réfléchissant sur le traitement que subit le sable bitumineux. J'ai dû par conséquent rechercher si le sable

contenait du naphte avant son traitement; un quintal de sable immédiatement après son extraction de la mine a été distillé avec de l'eau; on n'a obtenu aucune trace de naphte.

En élevant, au moyen d'un bain d'huile, la température à 230°, on vit passer des gouttes d'un liquide huileux. A cette température, la distillation se fait avec une lenteur extrême; mais comme on avait en vue d'extraire les principes volatils que le bitume pouvait contenir, sans mélange de produits pyrogénés, on s'en tint à ce degré de chaleur; aussi, pour obtenir une dizaine de grammes de la matière huileuse, on fut obligé de prolonger la distillation pendant plusieurs jours.

Cette matière huileuse, volatile, constitue le principe liquide des bitumes glutineux, et comme elle forme la partie essentielle du pétrole, je la nomme pétrolène. Pour me procurer une quantité suffisante de pétrolène, j'ai distillé avec de l'eau du bitume de Bechelbronn. Dans un alambic dans lequel pouvaient entrer deux hectolitres d'eau, on a mis 12 à 15 livres de bitume. Au bas du serpentin était placé un récipient florentin. L'huile que l'on recueille par ce moyen est très fluide; mais elle est très sensiblement colorée en brun. Cela provient des parties de bitume, qui sont projetées dans le serpentin, par l'ébullition de l'eau. On rectifie cette huile en la distillant dans une cornue après l'avoir desséchée sur du chlorure de calcium. Par cette seconde distillation, on obtient le pétrolène à l'état de pureté.

Le pétrolène est d'un jaune pâle; sa saveur est peu marquée; son odeur rappelle celle du bitume. A la température de 21° la densité est de 0,891. Un froid de 12°

ne lui fait pas perdre sa fluidité; il tache le papier à la manière des huiles essentielles; il brûle en répandant une fumée épaisse.

Le pétrolène bout à 280° du thermomètre à mercure; l'alcool le dissout en petite quantité; il est beaucoup plus soluble dans l'éther.

Les analyses suivantes établissent que le pétrolène est un carbure d'hydrogène.

			Acide carbonique.	Eau.
I.	0,262	ont donné	0,837	0,303
II.	0,282	»	0,896	0,311
III.	0,290	»	0,929	0,310
IV.	0,289	»	0,942	0,310

	I.	II.	III.	IV.
Carbone....	0,883	0,880	0,885	0,884
Hydrogène..	0,121	0,122	0,119	0,119
	1,004	1,002	1,004	1003

Ainsi le pétrolène est isomérique avec l'huile essentielle de citron, l'essence de térébenthine et l'huile de copahu. Comme je n'ai pas réussi à combiner le pétrolène aux acides sulfurique et chlorohydrique, j'ai pris, pour arriver à la connaissance de son poids atomique, la densité de sa vapeur par le procédé de M. Dumas (1).

La vapeur de pétrolène pèse 9,415.

---

(1) Poids du ballon plein d'air 78gr,143 . Bar. 745mm,5 Th. [illegible]
plein de vapeur 79 ,280
Capacité du ballon à 21°,2 297 c. cub.
Air resté dans le ballon. . 20 c. cub. Press. 728mm Th. [illegible]
Température de la vapeur 310° du thermomètre à mercure.

20 vol. de vapeur de carbone.. = 8,432
16 vol. d'hydrogène = 1,101

9,533

En multipliant par 4 pour avoir le poids atomique
a a :

80 at. carbone.... = 3060,8
64 at. hydrogène.. = 400,0

3460,8

D'après M. Dumas, la densité de la vapeur de l'essence
e térébenthine est de 4,765. C'est précisément la moitié
e la densité de la vapeur du pétrolène. Le pétrolène,
omme les huiles qui sont isomériques avec lui, con-
ent :

Carbone............	0,885
Hydrogène..........	0,115

Après le traitement alcoolique, le bitume de Bechel-
ronn devient très consistant; l'alcool se charge de pé-
rolène qu'il est facile d'obtenir, en soumettant la tein-
ure alcoolique à la distillation. Par l'action de l'alcool,
est impossible d'enlever au bitume tout le pétrolène ; à
esure que le bitume perd sa fluidité, l'action dissol-
ante de l'alcool diminue. La distillation du bitume à
ne chaleur constante et suffisamment élevée, ne donne
as un résultat plus satisfaisant. Après différens essais,
e moyen que j'ai employé pour débarrasser le bitume
e son principe volatil, consiste à l'exposer à une tem-
érature de 250° environ, dans une étuve à huile de
L. Gay-Lussac, jusqu'à ce que son poids ne diminue

plus. Cette méthode est fort longue; il faut chauffer pendant 45 à 50 heures, lors même que l'on opère sur 2 grammes de matière (1).

Le principe solide du bitume que l'on obtient par cette méthode est noir, très brillant; sa cassure est conchoïde; il pèse plus que l'eau. Vers 300° il devient mou et élastique. Il entre en décomposition avant de se fondre. Il brûle à la manière des résines, en laissant un coke très abondant. Lorsque le principe fixe a été extrait d'un bitume préalablement purifié par l'éther, il ne laisse pas de résidu après sa combustion. Comme ce corps possède tous les caractères de l'asphalte, qu'il forme d'ailleurs la partie essentielle de ce minéral, je le nomme asphaltène :

0,299 d'asphaltène brûlés par l'oxide de cuivre ont donné:

Acide carbonique, 0,814 eau, 0,268

Carbone.........	0,750
Hydrogène......	0,099
Oxigène........	0,148

Composition représentée par la formule:

$$C^{40} H^{32} O^{3}, \text{ ou par } C^{80} H^{64} O^{6},$$

ce qui semble indiquer que l'asphaltène est le résultat de l'oxidation du pétrolène.

L'asphaltène est insoluble dans l'alcool : l'éther, les hui-

(1) Par cette méthode, il est impossible de doser les deux principes du bitume ; à cette température une partie du pétrolène s'oxide et passe à l'état solide ou d'asphaltène.

les grasses et l'essence de térébenthine le dissolvent. Il en est de même du pétrolène.

Le bitume de Bechelbronn peut être considéré comme un mélange de pétrolène et d'asphaltène, c'est du moins ce qui se déduit de son analyse.

Le bitume analysé avait été purifié par l'éther.

			Acide carbonique.	Eau.
I.	0,357	ont donné	1,125	0,360
II.	0,385	»	1,211	0,400

	I.	II.
Carbone........	0,871	0,870
Hydrogène......	0,113	0,112
Oxigène........	0,016	0,018

Cette composition semble établir que le bitume de Bechelbronn contient :

Pétrolène.......	0,854
Asphaltène......	0,146

Dans cette supposition on aurait :

Carbone........	0,868
Hydrogène......	0,112
Oxigène........	0,020

Quoique je n'aie pas analysé le bitume de Lobsann, j'ai cependant constaté qu'il contient les deux principes que j'ai trouvés dans celui de Bechelbronn.

En résumé, on voit que les bitumes glutineux peuvent être considérés comme des mélanges, probablement en toute proportion, de deux principes qui ont chacun une composition définie. L'un de ces principes (l'asphaltène) solide et fixe, approche par sa nature de l'asphalte.

L'autre (le pétrolène), liquide, huileux et volatil, ressemble par quelques unes de ses propriétés à certaines variétés de pétrole. On conçoit dès lors pourquoi la consistance des bitumes varie, pour ainsi dire, à l'infini; il suffit que tel ou tel des deux principes domine dans le mélange pour lui donner tel ou tel degré de fluidité.

On peut toujours ramener un bitume mou à une variété plus épaisse, en volatilisant par la chaleur une partie du principe liquide. C'est ainsi que les Indiens de Payta, rendent propres au calfatage de leurs embarcations, un bitume naturellement trop fluide pour cet usage.

L'analogie qui existe entre l'asphaltène et l'asphalte des minéralogistes m'a conduit à rechercher si cette analogie se soutenait jusque dans la composition. J'ai en conséquence soumis à l'analyse l'asphalte de Coxitambo, que certainement on peut prendre pour type de l'espèce.

L'asphalte de de Coxitambo, a la cassure largement conchoïde; il possède un grand éclat, on le prendrait, à sa couleur noire et à son brillant, pour de l'obsidienne. Sa densité est de 1°,68. L'asphalte de Coxitambo se dissout très difficilement dans le pétrolène et les huiles grasses. A cette différence près, qui paraît provenir de la grande cohésion de l'asphalte naturel, les caractères des deux substances sont identiques.

L'asphalte de Coxitambo a été réduit en poudre au moyen de la lime. Dans deux expériences, j'ai trouvé que ce combustible laisse 0,016 de cendres légèrement ferrugineuses.

0,307 d'asphalte (déduction faite des cendres) ont donné à l'analyse :

Acide carbonique, 0,819 eau, 0,261

Carbone........	0,750
Hydrogène......	0,095
Oxigène........	0,155

Cette composition s'approche beaucoup, comme on voit, de celle de l'asphaltène extrait du bitume de Bechelbronn.

Sur la Composition de l'Acide Camphorique et sur le Produit de son Éthérification (acide camphovinique, éther camphorique, acide camphorique anhydre);

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences

Par M. J. Malaguti,

Chimiste attaché à la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

La coïncidence entre les résultats obtenus par M. Auguste Laurent, communiqués à l'Académie des Sciences, le 26 décembre 1836, et ceux obtenus par moi sur l'acide camphorique, et communiqués à la Société philomathique de Paris, le 17 décembre 1836, paraît d'abord rendre inutile que j'entretienne encore aujourd'hui l'Académie sur le même sujet.

Mais le point de vue scientifique, qui a servi de guide à M. Laurent, et les moyens que ce chimiste a employés pour arriver à son but, étant différens de ceux que j'ai

choisis moi-même, de plus, ayant de mon côté de nouveaux faits, je ne crois pas dépourvu de tout intérêt ce travail qui prouve toujours qu'on peut atteindre la vérité par des chemins opposés.

PREMIÈRE PARTIE.

La découverte de la camphrone, faite par M. Ed. Frémy, m'ayant fait penser que le radical du camphre n'était pas du camphène (C^{40} H^{32}), mais très probablement un radical composé de C^{40} H^{28}, je doutai que la formule de l'acide camphorique (C^{20} H^{15} O^{5}) fût exacte, et je crus que cet acide méritait d'être encore étudié.

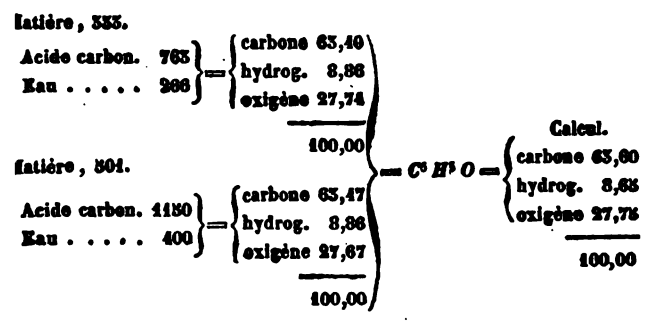
Les travaux de Bouillon-Lagrange, de Brandes et de Liebig sur l'acide camphorique ont fait croire qu'il n'est pas facile d'avoir de l'acide camphorique bien pur: ce qui m'a décidé à choisir l'éthérification de cet acide, comme un moyen probable d'avoir une combinaison d'acide camphorique débarrassé de tout mélange.

Telles sont les réflexions qui m'ont décidé à entreprendre ce travail par les moyens que je vais décrire.

J'ai éthérifié l'acide camphorique cristallisé en faisant bouillir dans une cornue un mélange de 10 parties d'acide camphorique, 20 d'alcool anhydre, 5 d'acide sulfurique; lorsque la moitié de la masse a été distillée, j'ai cohobé une fois, et après, j'ai versé de l'eau sur le résidu qui se trouvait dans la cornue. Il s'est formé un dépôt huileux, qui au bout de quelques minutes a pris la consistance d'un sirop dense; j'ai lavé grand nombre de fois; et comme les eaux de lavage avaient toujours une réaction acide, j'ai ajouté un peu de potasse qui a fait disparaître la plus grande

ırtie du dépôt. Ne m'expliquant pas cette disparition, ıi ajouté encore de la potasse pour m'assurer si ce qui ›stait était aussi soluble par cette base. En effet, tout est dissous ; par l'acide hydrochlorique, j'ai mis en liərté la matière sirupeuse que j'ai lavée rapidement, dis›ute dans l'alcool, et concentrée dans le vide de la maıine pneumatique, où elle est restée pendant quinze urs.

Comme je m'étais assuré que cette matière ne donnait ndices d'altération qu'à une température assez élevée, i jugé convenable, avant de l'analyser, de l'échauffer ⊦ 130° pendant une demi-heure, afin de séparer les derərеs traces d'humidité, que le vide n'avait pas enlevées. L'analyse a été faite par l'oxide de cuivre, et avec l'appreil de Liebig.



Iatière, 333.

Acide carbon.	763	=	carbone	63,40
Eau	266		hydrog.	8,86
			oxigène	27,74
				100,00

Iatière, 301.

Acide carbon.	1150	=	carbone	63,47
Eau	400		hydrog.	8,86
			oxigène	27,67
				100,00

$= C^6 H^5 O =$

Calcul.

carbone	63,60
hydrog.	8,63
oxigène	27,76
	100,00

En partant de la formule reçue de l'acide camphorique ($C^{20} H^{15} O^5$), on ne saurait tirer aucune conséquence cette analyse : c'était donc dans l'étude des réactions ıe je comptais trouver quelque éclaircissement. Une rtaine quantité de matière sirupeuse, placée dans une rnue de verre, fut chauffée avec une lampe à l'alcool ; le devint d'abord très fluide, noircit, dégagea de

l'alcool et des gaz carburés, distilla et laissa un petit résidu charbonneux. La matière distillée avait la consistance du beurre d'antimoine et l'aspect cristallin. Je traitai la partie distillée par de l'alcool bouillant. Par le refroidissement, j'obtins des cristaux prismatiques d'une longueur remarquable, que je purifiai par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Les eaux-mères alcooliques condensées laissèrent déposer de nouveaux cristaux, et en y versant de l'eau, elles donnèrent un dépôt huileux et fluide qui, après quelque temps, devint un peu plus épais. Je fis bouillir cette espèce d'huile avec un peu de potasse : de cette matière, elle devint très fluide, très mobile; et après avoir été séparée de l'eau et desséchée dans le vide, elle avait plusieurs caractères des éthers composés.

L'action de la chaleur sur la substance sirupeuse, déjà analysée, avait donc donné deux produits, l'un solide et parfaitement cristallisé, l'autre liquide et doué de caractères particuliers; en voici l'analyse : 0,323 gram. cristaux pulvérisés, et desséchés dans un courant d'air sec à + 100°, ont donné par la combustion avec l'oxide de cuivre : acide carbonique 0,776, eau 0,230; ou bien carbone 66,24, hydrogène 7,90, oxigène 25,86 : rapport qui, calculé en atomes, donne $C^{20} H^{14} O^{5}$.

0,319 gram. matière huileuse ont donné, acide carbonique 0,730, eau 0,271, ou bien, carbone 65,88, hydrogène 9,43, oxigène 24, 69 : ce qui donne le rapport atomique suivant $C^{7} H^{6} O$.

De toutes ces analyses, il n'y a que celle de la matière cristallisée qui présente un rapport tant soit peu rapproché de la formule de l'acide camphorique ordinaire. Mais

comme le principe de mon travail est le peu de confiance que j'avais dans la formule adoptée pour l'acide camphorique, je me suis permis de supposer que $C^{20} H^{14} O^{5}$ est le véritable acide camphorique, et par cette hypothèse, j'ai cherché à interpréter les autres analyses.

Ainsi, j'ai vu que le rapport atomique ($C^{6} H^{5} O$) du produit immédiat de l'éthérification de l'acide camphorique ordinaire, pouvait devenir $C^{48} H^{40} O^{8}$ ou 2 $C^{20} H^{14} O^{5} + C^{8} H^{10} O + H^{2} O$, c'est-à-dire un acide vinique libre, ou acide camphovinique, composé de deux atomes d'acide camphorique ($C^{20} H^{14} O^{5}$), un atome d'éther ($C^{8} H^{10} O$), et un atome d'eau ($H^{2} O$).

J'ai vu également que le rapport ($C^{7} H^{6} O$), donné par l'analyse de la matière huileuse, provenant de la décomposition ignée du supposé acide camphovinique, pouvait aussi devenir $C^{28} H^{24} O^{4} = C^{20} H^{14} O^{3} + C^{8} H^{10} O$, c'est-à-dire un atome d'acide camphorique ($C^{20} H^{14} O^{5}$), et un atome d'éther ($C^{8} H^{10} O$).

De là, la conclusion que la matière visqueuse, obtenue immédiatement par l'éthérification de l'acide camphorique ordinaire, est un acide vinique qui, par l'action de la chaleur, se décompose en éther camphorique, et en acide camphorique dont la dissemblance frappante avec l'acide camphorique ordinaire, tient à une cause qui ne peut être indiquée que par l'analyse de cet acide pur autant que possible.

L'acide camphorique ordinaire, que j'ai soumis à l'analyse, avait été préparé en faisant bouillir du camphre avec de l'acide nitrique, tant qu'il y eut dégagement d'acide nitreux. Le produit de cette action avait cristallisé quatre fois dans l'eau distillée ; sa dissolution, soumise à

l'ébullition, ne dégageait pas la moindre odeur de camphre.

Matière, 311				Calcul.
I. Acide carbon. 677 Eau 223	=	carbone 60,20 hydrog. 8,00 oxigène 31,80 100,00	$= C^{20}H^{16}O^4 =$	carbone 60,[illegible] hydrog. 7,[illegible] oxigène 31,[illegible] [illegible]
Matière, 411.				
II. Acide carbon. 898 Eau 294	=	carbone 60,41 hydrog. 7,94 oxigène 31,65 100,00		

Cette analyse prouve que l'acide camphorique ordinaire contient les élémens d'un atome d'eau de plus que la matière cristallisée, que j'avais supposée être du véritable acide camphorique, et qui, maintenant, d'après tous les faits, doit être considérée, comme de l'acide camphorique anhydre.

En abandonnant l'ordre imposé par la marche des expériences, pour adopter celui indiqué par le résultat collectif, on aura

Acide camphoriq. ordin. $C^{20}\ {}^{14}O^3 + H^2O$
Acide camphoriq. anhyd. $C^{20}H^{14}O^3 + \ldots.$
Acide camphoviniq. libre $2C^{20}H^{14}O^3 + C^8H^{10}O + H^2O$
Éther camphorique. . . . $C^{20}H^{14}O^3 + C^8H^{10}O$

Les quatre corps, dont j'ai déterminé la formule par le seul fait de l'analyse élémentaire, exigent d'être étudiés d'une autre manière, afin de constater si ces formules sont rationnelles; je les étudierai principalement dans le but de confirmer le point principal de ce travail, qui est de déterminer rigoureusement la composition et la formule de l'acide camphorique.

DEUXIÈME PARTIE.

Acide camphorique hydraté.

Je ne décrirai pas les caractères physiques et chimiques de l'acide camphorique hydraté ; car ils ont été déjà étudiés et décrits avec beaucoup de soin : ce n'est que la formule atomique de cet acide que je veux prouver d'une manière exacte.

L'analyse de l'éther camphorique suffirait, à mon avis, pour déterminer cette formule ; et on a déjà vu de quelle manière elle peut être représentée. On verra maintenant si d'autres sels tels que le camphorate d'ammoniaque, et le camphorate de cuivre, confirmeront le résultat de l'analyse de l'éther camphorique. Je n'ai pas préféré l'examen du camphorate d'argent : car ce sel étant un peu soluble, on ne sait pas quand on doit arrêter les lavages et, en attendant, la plus grande partie du sel est enlevée.

Comme je suis parvenu, en d'autres occasions, à préparer des sels ammoniacaux neutres, en projetant des cristaux de bicarbonate d'ammoniaque dans la dissolution bouillante d'un acide donné, j'ai essayé d'obtenir par le même procédé le camphorate neutre d'ammoniaque ; mais je n'ai obtenu qu'un sel sesquiacide, avec six atomes d'eau, dont quatre et demi sont enlevés par un courant d'air sec à + 100°. Ce sel est en petits prismes très blancs à réaction acide, ayant un goût faiblement aigrelet, fusibles à quelques degrés au-delà de + 100°, et facilement solubles dans l'eau froide. La dis-

solution est précipitée par le nitrate d'argent, l'acétate neutre de plomb et le sulfate de cuivre.

1,200 gramm. de sel desséché à l'air, se sont réduits à 0,971, gramm., après avoir été exposés à un courant d'air sec à + 100° : ce qui représente une perte de 19 pour o/o.

0,481 gramm. camphorate, desséché à + 100°, ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre : acide carbonique 0,932; eau 0,389.

0,821 gramm. même camphorate, desséché à + 100°, ont donné 58 c.c. azote, qui, toute correction faite, sont restés 0, 55,067 c.c. = 0,0698 azote, d'où on tire

			Calculé.	Trouvé.
C^{20}	1146,56	= Carbone.....	54,31	53,57
H^{30}	187,19	= Hydrogène...	8,86	8,97
Az^{2}	177,03	= Azote.......	8,38	8,51
O^{6}	600,00	= Oxigène.....	28,45	28,95
	2110,78		100,00	100,00

$$Az^2\, H^6 + 1\tfrac{1}{2}\, C^{20}\, H^{14}\, O^3 + 1\tfrac{1}{2}\, H^2\, O\,;$$

ou en calculant la perte de 19 parties d'eau sur 100 de sel,

$$Az^2\, H^6 + 1\tfrac{1}{2}\, C^{20}\, H^{14}\, O^3 + 6\, H^2\, O.$$

J'ai pu préparer du camphorate d'ammoniaque neutre par le procédé suivant : J'ai exposé 0,561 gramm. acide camphorique hydraté à un courant de gaz ammoniaque sec; la masse s'est d'abord échauffée, et au bout de deux heures, elle pesait 0,677. J'ai exposé l'appareil contenant le camphorate d'ammoniaque à + 100°, et je l'ai fait balayer par un courant d'air sec, dans le but d'enlever le

az ammoniaque qui n'était pas combiné. En effet, le sel st resté d'une manière invariable 0,657, ou bien

		Trouvé.		Calculé.	
Acide hydraté.	0,561	100,00	1 at.	100,00	1264,20
Ammoniaque.	0,096	17,10	1 at.	16,97	214,47

Ce sel, qui représente le camphorate neutre d'ammoniaque ($H^6 Az^2 + C^{20} H^{14} O^5 + H^2 O$) est très soluble lans l'eau ; la dissolution à une réaction faiblement acide, l est sans saveur ni odeur. Les sels à base d'argent, plomb et cuivre le décomposent en donnant un précipité de camphorate métallique.

Le camphorate de cuivre qui est résulté, en versant goutte à goutte une dissolution de sulfate de cuivre dans a dissolution de camphorate neutre d'ammoniaque, après avoir été desséché à + 100°, a laissé par la combustion un résidu de 0,181 sur 0,603 de matière : ce qui correspond à

	Trouvé.		Calculé.	
Acide anhydre	100,00	1 at.	100,00	1151,92
Bioxide de cuivre. .	42,89	1 at.	43,03	495,69

La quantité d'ammoniaque absorbée par l'acide camphorique hydraté, le poids du résidu trouvé après la combustion du camphorate de cuivre, sont tellement d'accord avec l'analyse de l'éther, qu'il me semble que la formule atomique de l'acide camphorique hydraté est arrêtée d'une manière incontestable.

$$\left.\begin{array}{lr} C^{20} \ldots\ldots & 764,37 \\ H^{16} \ldots\ldots & 99,83 \\ O^{4} \ldots\ldots & 400,00 \\ \hline & 1264,20 \end{array}\right\} = C^{20} H^{14} O^5 + H^2 O$$

Cette formule, calculée en centièmes, donne

		Moyenne trouvée.
Carbone......	60,46	60,30
Hydrogène....	7,89	7,97
Oxigène......	31,65	31,73
	100,00	100,00

Acide camphorique anhydre.

On obtient l'acide camphorique en distillant l'acide camphovinique; il est en beaux prismes, sans réaction acide, n'ayant aucun goût au premier abord; mais irritant la gorge d'une manière sensible, après quelque temps. Il est très peu soluble dans l'eau froide et un peu plus dans l'eau bouillante; il s'en précipite sous forme de petits cristaux anhydres. L'alcool froid en dissout plus que l'eau; l'alcool bouillant le dissout en quantité notable et le laisse précipiter, par le refroidissement, en cristaux d'une longueur considérable. L'éther froid le dissout encore plus que l'alcool et l'eau; à + 130° il commence à se sublimer en belles aiguilles blanches; à + 217°, il fond en un liquide incolore, entre en ébullition au dessus de + 270° et distille sans laisser de résidu. La densité des cristaux de l'acide camphorique anhydre est 1,194 à + 20°, 5 centig. Broyé dans un mortier d'agathe ou de verre, ou de porcelaine, il s'électrise à la manière des résines; bouilli pendant deux heures, avec de l'eau distillée, il ne s'hydrate pas. La dissolution d'acide camphorique anhydre ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb, tandis que l'acide camphorique

hydraté précipite abondamment. Par l'action combinée d'un acide puissant et de l'alcool, il subit l'éthérification acide comme l'acide hydraté. Exposé à un courant de gaz ammoniaque sec, il ne présente aucune réaction, et il n'y a pas d'absorption. Si on chauffe jusqu'au point d'ébullition de l'acide, on voit distiller un liquide légèrement jaunâtre qui se fige en une masse transparente soluble facilement dans l'eau et encore plus dans l'alcool; mais comme cette matière ne dégage pas d'ammoniaque par l'ébullition prolongée avec la potasse, j'ai renoncé à y chercher un amide, et je ne l'ai pas étudiée davantage. Une fois que l'acide camphorique anhydre est entré en combinaison avec les bases, il ne peut en être séparé qu'à l'état hydraté (1); mais toutefois, les sels qu'il forme en se combinant aux bases, ne sont pas toujours identiques avec les sels formés par l'acide hydraté. Le camphorate de potasse (pour donner un exemple), préparé avec l'acide anhydre, a tous les caractères chimiques des camphorates ordinaires solubles; mais il cristallise en larges paillettes nacrées, tandis que le camphorate de potasse, préparé avec l'acide hydraté, cristallise en petites aiguilles déliées, réunies en groupes. Mais c'est le sel à base d'ammoniaque qui offre des caractères particuliers assez saillans pour faire admettre que l'acide camphorique anhydre, en se combinant à certaines bases, se constitue dans un état particulier qui le distingue de l'acide

(1) Les sels que j'ai essayés sont les camphorates de potasse, de cuivre, d'argent et de plomb, préparés avec l'acide anhydre; mais je ne puis pas affirmer que cela soit général pour tous les autres sels, car celui à base d'ammoniaque présente une exception.

camphorique hydraté, également combiné aux bases.

J'ai fait voir plus haut que le sel qu'on obtient, en projetant du bicarbonate d'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'acide camphorique hydraté est un sel sesquiacide avec 6 atomes d'eau, et qui décompose les dissolutions d'argent, de cuivre et de plomb. Or, le sel qu'on obtient par le même procédé avec de l'acide camphorique anhydre, est un sel neutre avec un seul atome d'eau (comme il est prouvé par l'analyse que je décrirai plus tard), qui n'a pas la propriété de décomposer les sels d'argent, de cuivre et de plomb. La dissolution de ce sel devient sirupeuse par une lente évaporation, et finit, au bout de quelques jours, par se prendre en une masse blanche cristalline : ce sel a un goût légèrement acide, amer, très fugace, et fond à + 100 degrés. On peut obtenir le même sel, en se servant d'ammoniaque caustique au lieu de bicarbonate. Si on le décompose par un acide on n'obtient pas d'acide camphorique hydraté pulvérulent, ou en cristaux microscopiques, comme cela arrive pour les autres sels préparés avec l'acide anhydre; mais au contraire on obtient une matière gluante, dense, qui durcit au bout de quelque temps, se dissout facilement dans l'alcool, n'a aucun des caractères de l'acide camphorique hydraté, et qui n'a de commun avec l'acide camphorique anhydre, que la propriété de ne pas précipiter par l'acétate de plomb : c'est peut-être un camphorate acide d'ammoniaque.

On peut s'expliquer pourquoi la dissolution d'acide camphorique anhydre n'est pas précipitée par l'acétate de plomb, contrairement à l'acide hydraté, qui est précipité très abondamment par ce réactif. En effet, si on admet

que l'eau de l'acide hydraté joue le rôle de base vis-à-vis de l'acétate de plomb, et que la décomposition de ce sel, déterminée par la dissolution de l'acide hydraté, n'est que le résultat d'une double décomposition, on voit facilement pourquoi l'acide anhydre ne peut à son tour décomposer l'acétate de plomb. Mais cette explication, tout admissible qu'elle puisse être pour l'acide anhydre, ne l'est nullement pour le camphorate d'ammoniaque préparé avec l'acide anhydre : car, dans ce cas, on a toutes les conditions pour une double décomposition, et la décomposition pourtant n'a pas lieu.

0,370 gramm. camphorate ammoniacal préparé avec l'acide anhydre ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre : acide carbonique 0,681 : eau 0,304.

0,461 gramm. ont donné 46,5 centig. azote, qui, toute correction faite, se sont réduits à 44, ce qui donne :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone	50,69	$= C^{20}$ . .	764,37	51,67	$= H^6 Az^2 + C^{20} H^{14} O^3 + H^2 O$
Hydrog.	9,12	$= H^{22}$ . .	137,27	9,28	
Azote. .	12,14	$= Az^2$ . .	177,05	11,97	
Oxigène	27,85	$= O^4$ . .	400,00	27,08	
	100,09		1478,67	100,00	

Le camphorate de cuivre, obtenu en versant goutte à goutte une dissolution de sulfate de cuivre dans une dissolution de camphorate de potasse, préparé avec l'acide anhydre, après l'avoir desséché à + 100°, a laissé, par la combustion, un résidu correspondant à 30,14 pour 100 de sel.

			Trouvé.		Calculé.
Matière	0,481 =	acide 0,336 =	1148,67 =	1 at. =	1151,76
Résidu	0,145 =	base 0,145 =	495,69 =	1 at. =	495,69

Ces expériences prouvent l'identité du poids atomique de l'acide camphorique anhydre, avec l'acide camphorique hydraté en combinaison avec les bases. Ainsi,

			Calculé.	Trouvé.	
C^{20}	764,37	= carbone	66,36	66,24	$= C^{20} H^{14} O^{5}$
H^{14}	87,35	= hydrog.	7,58	7,90	
O^{5}	300,00	= oxigène	26,06	25,86	
	1151,72		100,00	100,00	

sa capacité de saturation est 8686, c'est-à-dire le tiers de son oxigène.

Acide camphovinique.

L'acide camphovinique est le produit immédiat de l'éthérification de l'acide camphorique, soit hydraté, soit anhydre. A la température ordinaire, il a la consistance de la mélasse, il est transparent, incolore, a une faible odeur particulière, une saveur amère très désagréable et point acide; il est très peu soluble dans l'alcool et l'éther; il entre en ébullition à + 196, mais l'ébullition s'arrête tout de suite, car la matière commence à s'altérer et le point d'ébullition s'élève; sa densité est de 1,095 à la température de + 20,5; il est soluble dans les dissolutions alcalines, d'où il est précipité par les acides. Si on fait bouillir quelque temps une dissolution de camphovinate alcalin, il y a décomposition : il se forme du camphorate alcalin, et de l'éther camphorique est mis en liberté. Mis en contact avec du papier de tournesol, il ne le rougit qu'après quelque temps. L'eau, par suite d'un contact très prolongé, ou d'une longue ébullition, décom-

ıse l'acide camphovinique en acide camphorique hy-
ʼaté et en éther camphorique; soumis à la distillation
:che, il donne pour produit de l'acide camphorique an-
ydre, de l'éther camphorique, de l'eau et une très petite
uantité d'alcool et de gaz carburés. Je ne sache pas
u'aucun acide vinique, soumis à la distillation sèche,
onne une série de produits qui, par leur composition,
rouvent directement la composition du corps d'où ils
érivent.

La dissolution alcoolique d'acide camphovinique pré-
ipite abondamment par l'acétate neutre de plomb. L'a-
de camphovinique se combine aux bases et forme des sels
lubles ou insolubles, suivant la nature de la base. Les
mphovinates de chaux, baryte, strontiane, magnésie,
anganèse sont solubles. Les camphovinates d'alumine,
r, zinc, plomb, cuivre, argent, mercure sont insolubles
ı peu solubles. Le camphovinate de cuivre, qu'on ob-
ɛnt par double décomposition, en versant du sulfate de
ivre dans du camphovinate d'ammoniaque est un sel
squibasique avec 4 atomes d'eau; le camphovinate d'ar-
nt, préparé de la même manière, est un sel neutre et
hydre. Comme c'est par l'analyse de ce sel que j'ai pu
terminer le poids atomique de l'acide camphovini-
ıe, j'entrerai dans des détails sur le procédé dont je me
is servi pour préparer ce camphovinate.

Le camphovinate d'ammoniaque a été préparé en ver-
nt de l'ammoniaque liquide dans une dissolution alcoo-
que d'acide camphovinique, ayant soin qu'il y ait tou-
urs un excès d'acide. Pour se débarrassser de l'excès
'acide, on a versé de l'eau sur la masse qui a fait pré-
ipiter l'acide non combiné sous forme d'huile épaisse.

Le camphovinate d'ammoniaque filtré était limpide, sans odeur d'ammoniaque et avait une réaction alcaline. C'est dans la dissolution du camphovinate d'ammoniaque qu'on a versé goutte à goutte du nitrate d'argent bien neutre, en agitant toujours pour diviser, autant que possible, le camphovinate d'argent qui est gélatineux et en grumeaux comme de l'alumine précipitée d'une dissolution très concentrée. Le camphovinate d'argent desséché à l'air, et ensuite exposé à + 100° ne diminue pas de poids; chauffé dans une capsule, il noircit, fond et répand une fumée d'une odeur très suave.

0,890 gramm. camphovinate d'argent ont laissé par la combustion 0,284 gramm. argent métallique, ou bien 0,306 oxide d'argent, d'où

Acide.....	584	100,00	2770,77
Base......	306	52,39	1451,60

1,160 gramm. camphovinate d'argent ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre, acide carbonique 0,943, eau 0,307, ce qui correspond à

	Trouvé.			Calculé.
Carbone....	66,00	= C^{48}...	1834,48	66,18
Hydrogène..	8,62	= H^{38}...	237,11	8,55
Oxigène....	25,38	= O^{7}....	700,00	25,27
	100,00		2771,59	100,00

Ainsi, l'atome trouvé est = 2770,77, et l'atome calculé est 2771,59; par conséquent, la formule empyrique de l'acide camphorique est = $C^{48}\ H^{38}\ O^{7}$.

En considérant la manière dont l'acide camphovinique

se comporte, soit par les alcalis, soit par l'eau, soit par la chaleur, la formule empyrique donnée doit être traduite dans la formule rationnelle $2\ C^{20}\ H^{14}\ O^{3} + C^{4}\ H^{10}\ O$, qui représente l'acide camphovinique sec. Enfin la capacité de saturation de l'acide camphovinique considéré d'après la formule empyrique, est 361, ou le septième de son oxigène.

Ether camphorique.

L'éther camphorique est un des produits de la distillation de l'acide camphorique. On l'obtient en versant de l'eau dans les eaux-mères alcooliques, d'où est précipité l'acide camphovinique. Pour l'avoir pur, il faut le faire bouillir un peu avec de l'eau alcalisée, le dessécher dans le vide, le distiller, le laver avec de l'eau et le dessécher de nouveau dans le vide. L'éther camphorique préparé avec ces précautions est liquide, ayant une consistance huileuse, d'une couleur légèrement ambrée, d'une saveur amère, très désagréable et d'une odeur forte, mais supportable si on le sent en masse; dégoûtante et presque insupportable, si on le verse sur du papier; sa densité à la température de + 16° est de 1,029; il entre en ébullition à + 285 ou 287; à quelques degrés au dessus, il s'altère, brunit et laisse un résidu noir; mais le produit de la distillation est très pur, après qu'on l'a lavé. A la température ordinaire, il ne s'enflamme pas, en en approchant un corps en ignition, mais à une température élevée, il s'enflamme, brûle avec une flamme blanche et tranquille, qui répand une abondante fumée noire incolore et ne laisse aucun résidu; il est soluble dans l'alcool

et l'éther, insoluble dans l'eau et parfaitement neutre : ce n'est que par suite d'une très longue ébullition avec une dissolution concentrée de potasse qu'il se décompose à la manière des éthers, mais très lentement.

L'iode se dissout à froid dans l'éther camphorique, et il se volatilise en partie par une chaleur ménagée, mais une autre partie reste combinée à l'éther, et rien ne peut la séparer sans décomposer l'éther même.

Le brôme, au contraire, tout en se dissolvant dans l'éther camphorique, se laisse complétement chasser par la chaleur, et l'éther reste avec toutes ses propriétés.

Le chlore sec décompose l'éther camphorique, en dégageant de l'acide hydrochlorique et acétique; le résidu qui est neutre et incolore a une consistance visqueuse et n'est pas volatil. Je reviendrai sur cette substance, lorsque je publierai un travail relatif à l'action du chlore sur quelques nouveaux éthers.

Je n'ai rien remarqué par le contact prolongé de l'éther camphorique et du gaz ammoniaque sec.

L'acide sulfurique dissout l'éther camphorique à froid sans le décomposer, et on peut le séparer en versant la dissolution dans l'eau ; à chaud, il se décompose sans dégagement d'acide sulfureux et sans production de charbon. Si on verse la dissolution bouillante dans l'eau, on ne voit pas reparaître la moindre quantité d'éther, et il se manifeste une odeur qui rappelle celle de la lavande.

Les acides hydrochlorique et nitrique n'ont aucune action sur l'éther camphorique, ni à chaud ni à froid.

La propriété de s'altérer à quelques degrés au dessus de son point d'ébullition, fait qu'on ne peut pas connaître la densité de la vapeur de l'éther camphorique. La

nanière dont il se comporte avec la potasse, et sa compo-
ition élémentaire, prouvent qu'il est un véritable éther
omposé, dont la formule rationnelle est de $C^{20} H^{14} O^{3} +$
$C^{8} H^{10} O$, qui, en centièmes, donne

	Calculé.	Trouvé.
Carbone......	66,06	65,88
Hydrogène....	9,24	9,43
Oxigène......	24,70	24,79
	100,00	100,00

L'ensemble de ces expériences prouve,

1° Que la composition attribuée jusqu'à présent à l'acide camphorique est inexacte, et que sa véritable formule à l'état de combinaison est $C^{20} H^{14} O^{3}$ et non pas $C^{20} H^{15} O^{3}$.

2° Que l'acide camphorique à l'état libre peut conserver la même formule, et alors il est l'acide anhydre, ou bien il peut contenir un atome d'eau de plus, et alors il est l'acide hydraté $C^{20} H^{14} O^{3} + H^{2} O$.

3° Que l'acide camphorique anhydre, dans quelques combinaisons, est doué de caractères particuliers qui permettent de le distinguer de l'acide hydraté également combiné ;

4° Que ces deux acides subissent l'éthérification acide par les mêmes moyens qui servent en général à l'éthérification neutre des autres acides organiques ;

5° Que l'acide camphovinique, soumis à la distillation, donne de l'acide camphorique anhydre, de l'éther camphorique et de l'eau : produits dont la composition représente directement celle de l'acide d'où ils dérivent, ce

qui est sans exemple, jusqu'à présent, dans la décomposition ignée de tous les acides viniques connus.

Errata pour le Mémoire de M. Malaguti sur la Cire fossile, t. LXIII, p. 391, lig. 26 et 27, *lisez* négativement *au lieu de* positivement; p. 402, lig. 10 et 11, *lisez* paraffléine *au lieu de* paraffine.

Sur la Conservation des Légumes frais;

PAR M. BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

Deux moyens sont ordinairement employés dans l'économie domestique pour la conservation des légumes frais: on les recouvre d'une dissolution saturée de sel commun, ou bien on les expose dans des vases très exactement fermés, à une température plus ou moins prolongée, selon leur nature. Ce dernier moyen n'a pas, comme le premier, l'inconvénient de communiquer aux légumes un goût saumâtre; mais en raison des difficultés ou des soins minutieux qu'il exige, il n'est guère employé dans les ménages que pour la conservation des petits pois ou de quelques fruits. A la vérité, on y supplée jusqu'à un certain point, en recouvrant les légumes préalablement cuits et bien égouttés, d'une couche de beurre ou de graisse légèrement liquéfiée. C'est ainsi que, pour la provision d'hiver, on conserve dans de petits vases, l'oseille; mais celle-ci retient quelquefois une saveur peu agréable, due, sans doute, à un peu d'air qu'il est difficile d'expulser complétement; et d'ailleurs la graisse qui a servi

de couverture n'est plus propre aux usages alimentaires.

Dans l'espérance de pouvoir remédier à ces divers inconvéniens, j'ai tenté de nombreux essais qui, la plupart, ont été infructueux. Ainsi, contrairement aux observations de Pringle, j'ai reconnu que les alcalis affaiblis, bien loin de retarder la fermentation putride, l'accélèrent d'une manière remarquable ; j'ai aussi essayé les acides, parmi lesquels le sulfureux semblait offrir des chances de succès, puisque ses propriétés antifermentescibles sont connues depuis long-temps, et que, d'ailleurs, il a été recommandé dernièrement par J. Davy, pour conserver les pièces anatomiques. Il a sur les autres acides un avantage qui permet de l'employer de préférence ; c'est qu'il contracte avec les tissus organisés une affinité si faible que la chaleur suffit pour le dégager complétement.

Cependant, bien qu'avec cet acide je sois parvenu à conserver, pendant long-temps, toutes sortes de légumes frais, sans altération, il faut pourtant convenir que ceux dont la texture est naturellement serrée, acquièrent à la longue bien plus de cohésion, en sorte que leur cuisson devient si difficile que ce mode de conservation ne peut être recommandé à leur égard. Cet endurcissement n'est point dû, comme on pourrait le supposer, à l'acide sulfureux : il est l'effet du temps. On sait en effet que les légumes récemment cueillis, cuisent incomparablement plus vite que lorsqu'ils ont été exposés, pendant quelques jours, à l'air, même avec la précaution de les asperger d'eau. Afin d'apprécier cet effet, j'ai rempli une bouteille de jeunes haricots en gousse nouvellement

cueillis, et après avoir exactement bouché la bouteille, je l'ai exposée dans un bain-marie, seulement jusqu'à la température de l'ébullition. Quelques mois après, ils avaient conservé leur belle couleur verte; mais cinq heures d'ébullition soutenue, dans l'eau salée, n'ont pu déterminer leur cuisson, qui n'a été effectuée qu'avec une légère dissolution de potasse. Des pois verts, conservés de la même manière, ont fermenté et on n'a pas mieux réussi à les cuire.

Je vais indiquer les résultats satisfaisans que j'ai obtenus.

Le 1er octobre 1836, on a rempli aux trois quarts d'oseille récemment cueillie, une futaille munie d'une porte à laquelle était fixé un fil de fer pour y suspendre une mèche soufrée; on y a mis le feu et fermé la futaille, après avoir préalablement placé sur les feuilles un bout de planche pour les garantir des débris de la mèche en combustion. Après quelque temps d'action, le tonneau a été agité, afin de mettre la surface des feuilles en contact avec l'acide sulfureux qui a été absorbé peu à peu. On a encore méché à deux reprises différentes, en observant les mêmes précautions; alors, l'oseille, après avoir laissé échapper son eau de végétation, semblait être cuite. On a introduit le tout dans des pots de grès, qui ont été mis à la cave, sans autre précaution que de les couvrir d'un parchemin. Toute cette provision d'oseille a été consommée dans le courant de l'hiver, et ce qui en restait encore, le 11 avril, était dans le plus parfait état de conservation. Quand on veut s'en servir, il ne s'agit que de la laisser tremper pendant quelques heures dans de l'eau. Sa cuisson n'exige pas plus de temps que l'oseille récem-

nt cueillie, et elle est d'un goût tout aussi agréable, squ'elle a été convenablement accommodée.

Le 5 juillet, de la laitue romaine, ou chicon, étiolée tendre, exposée comme l'oseille à l'action de l'acide fureux, a absorbé assez promptement ce gaz et s'est luite à un petit volume, en abandonnant la plus grande rtie de son eau de végétation; elle a été mise ensuite a cave avec une grande partie de cette eau, dans un se de grès couvert d'un parchemin. Cette laitue préa- lement immergée dans l'eau l'espace de douze heures, ourni à plusieurs reprises, pendant l'hiver, un très n mets, jusqu'au 2 avril, où il n'en restait plus. De la tue ordinaire et de l'endive, blanchies par l'étiole- nt, ont pareillement donné de bons résultats.

Le 19 mai, des asperges méchées comme ci-dessus, se it ramollies, en laissant échapper une partie de leur eau végétation; on les a abandonnées à la cave, avec la me eau, dans un pot fermé par un parchemin; elles t fourni, à différens intervalles, un mets généralement t recherché, surtout pendant l'hiver. Ce qui restait cette provision d'asperges n'était pas encore épuisé 7 avril suivant; on en a mis encore dégorger dans l'eau ndant vingt-quatre heures, après quoi on les a jetées as l'eau bouillante contenue dans un pot de fer muni son couvercle, et on a entretenu l'ébullition pendant viron une heure et demie, temps qu'elles ont demandé ar cuire. Apprêtées convenablement, ces asperges ient la plus belle apparence et ont été jugées très nnes.

D'après ce qui précède, on conçoit qu'à l'aide de l'acide fureux, employé convenablement dans les circon-

stances que je viens d'indiquer, il sera facile de conserver, sans la moindre difficulté, des masses considérables de produits alimentaires, pour les faire servir utilement au besoin des hôpitaux, de la marine et autres établissemens. On pourra alors substituer à la mèche soufrée un dégagement d'acide sulfureux, obtenu par d'autres moyens; mais, je le répète, cet acide ne sera utilement employé qu'autant qu'on l'appliquera aux substances végétales tendres, susceptibles de cuire promptement.

Des Influences Météorologiques sur la Culture de la Vigne;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Il est peu de cultures qui soient aussi affectées par les variations de l'atmosphère que celle de la vigne. Dans les vignobles le plus favorablement situés, il est rare de fabriquer plusieurs années de suite des vins également bons. Dans les contrées placées vers la limite productive de la vigne, sous des *climats excessifs*, là où les vignobles n'existent qu'à la faveur d'étés très chauds, les produits en sont encore plus variables, plus inconstans.

J'ai pensé que les influences atmosphériques sur la culture de la vigne, comportent une question de météorologie agricole digne d'intérêt; mais pour répondre à cette question d'une manière satisfaisante, il fallait d'un

té réunir de nombreuses observations météorologiques, de l'autre posséder et être à même de recueillir par la ite des données positives sur les produits d'une même gne bien cultivée.

Dans le travail dont je vais présenter les résultats, j'ai is à profit les observations météorologiques de M. le rofesseur Herreinschneider; ensuite, j'ai fait usage des lonnées agricoles prises sur la vigne du Schmalzberg, ppartenant à ma famille et dont les produits sont par-aitement connus.

La vigne du Schmalzberg est bien située, sa culture ite avec un grand soin, et les procédés de vinification nt toujours exécutés de la même manière. En détermi-ant la richesse en alcool absolu des différentes qualités e vins récoltés dans ces derniers temps, j'ai introduit ns la discussion une précision qui peut à elle seule lui nner beaucoup d'intérêt, puisque nous sommes à même évaluer, pour chaque année en particulier, la quantité alcool fournie par une surface donnée de terrain cultivé vigne. Mon intention est de continuer ce travail; is, tel que je le présente, il peut déjà fixer l'attention s météorologistes et des vignerons, et provoquer, dans utres localités, des observations analogues. La vigne Schmalzberg est abritée au nord et à l'est, par la forêt Lampersloch. Sa pente descend vers le sud. La sur-e totale est de 172 ares, 55, les fossés et les chemins upent 22 ares, 08, la surface cultivée se réduit par séquent à 146 ares, 47.

Le sol est argilo-calcaire, assez meuble; il contient l'argile, du sable rouge ferrugineux et du calcaire i s'y rencontre sous la forme de très petits galets,

La vigne renferme 8530 ceps, les cépages sont :

Pineau rouge Noirin rouge Morillon rouge Sauvignon blanc	Raisins de France.
Tokai.	
Raslinger blanc Raslinger doré Traminer Roulander	Raisins du Rhin.

La plantation du Schmalzberg eut lieu en 1818, fut défoncé à o mètre 7. Chaque cep reçut alors cimètres cubes de terreau ; à cette époque presq le cépage était originaire du midi ; il provenait de rons de Perpignan ; on en obtint de très mauvais tats ; les plants réussirent à merveille, végétèrer force ; mais le raisin ne parvenait jamais à ma En 1822, on se décida à remplacer les ceps du m des espèces désignées ci-dessus.

On a adopté la culture en espaliers, les treil 1 mètre 3 de hauteur. Peut-être eût-il été préfér donner aux treilles une hauteur beaucoup m comme cela se pratique dans certaines parties du nat, où elles ont environ o mètre 6. On a fait pa remarque que les grappes mûrissent d'autant pl qu'elles sont placées plus près du sol. Des fossé venablement disposés, permettent au terrain un tage facile ; la taille s'exécute de mars en avril, lo se croit à l'abri des gelées.

Le repiquage se fait en juin ; en juillet, on fixe

, on sarcle en août et l'on ébourgeonne quand la
ıe est formée.

vendange a lieu ordinairement en octobre. On
sur place ; le raisin foulé est porté dans les cuves ;
resse quand la fermentation est achevée. Le marc
ssé fortement dans de grands réservoirs où il est
à l'abri du contact de l'air ; on le distille pendant
er.

vigne, au Schmalzberg, commença à donner du vin
825. Voici, en hectolitres, les produits recueillis jus-
ı 1836 inclusivement :

Année 1825	11	hectolitres.
1826	32	
1827	0	la gelée a tout détruit.
1828	25	
1829	9	
1830	0	la récolte a totalement manqué.
1831	24,5	
1832	33,5	
1833	49,75	
1834	66	
1835	100	
1836	87	

our déterminer la richesse des vins en alcool, j'ai fait
e du procédé suivant : j'ai distillé 280 centim. cubes
in. Lorsque le $\frac{1}{3}$ de ce volume était passé à la distil-
ın, qu'il avait en outre acquis la température de 15°,
longeais l'alcoolgrade de M. Gay-Lussac; en divisant
3 le nombre indiqué par l'instrument, j'obtenais le

volume de l'alcool absolu, contenu dans le vin soumis à l'expérience.

J'ai expérimenté sur les vins récoltés de 1833 à 1836: j'ajouterai aux détails des expériences, les résultats météorologiques obtenus pendant ces mêmes années; par M. Herrenschneider.

Année 1833. Récolte défavorable; vin de très mauvaise qualité.

280 centimètres cubes ont donné à la distillation un produit de 93^{cc},33, marquant 15^{d} C. à l'alcoolgrade. L'alcool absolu égale par conséquent en volume 0,05.

Au Schmalzberg, la vigne commence à végéter vers le 1er avril; en 1833, la vendange a commencé le 26 oct.

	Tempér. moyenne centigrades.	Jours.	Pluie. centimètres.	Hygromètre de Saussure.
Avril......	8°,6	30	5,1	75°
Mai.......	18 ,2	31	6,1	68
Juin.......	18 ,6	30	3,0	70
Juillet.....	17 ,4	31	11,2	76
Août......	15 ,8	31	7,2	74
Septembre..	13 ,6	30	7,0	83
Octobre....	9 ,8	25	5,8	85
Durée de la culture......		208		

Température moyenne pendant la culture...... 14°,7

Température moyenne de l'été .... 17 ,3

Tempér. moyenne du commencement d'automne 11 ,4

État hygrométr. moyen de l'air pendant la culture 76°

Eau tombée pendant la culture..... 45^{ct},9

avant la floraison...... 11 ,2; la vigne fleurit à la fin de mai.

au commencem. de l'automne 12 ,8

Année 1834. La vendange a commencé le 29 septembre.

Récolte abondante, vin d'excellente qualité, comparable à celui de 1811.

280 centimètres cubes ont donné à la distillation 93^{cc},33 marquant 33°,7 centésimaux à l'alcoolgrade. L'alcool absolu en volume = 0,112.

	Tempér. moyenne. centigrades.	Jours.	Pluie. centimètres.	Hygromètre.
Avril......	8°,2	30	1,5	71°
Mai........	17 ,3	31	2,7	70
Juin.......	18 ,6	30	9,0	76
Juillet.....	22 ,4	31	6,2	67
Août......	20 ,0	31	13,0	78
Septembre..	17 ,0	28	2,8	79
Durée de la culture......		181		

Température moyenne durant la culture....... 17°,3
de l'été............... 20 ,3
du commenc. d'automne. 17 ,0

État hygrom. moyen de l'air pendant la cult. 73°,5
Pluie tombée pendant la culture........ 35^{cc},2
avant la floraison......... 4 ,2
au commencem. d'automne 2 ,8

Année 1835. La vendange a commencé le 10 octobre.
Produit assez abondant; qualité assez bonne.

280 centimèt. cubes ont donné à la distillation 93^{cc},33 marquant 24°,3 centésimaux. L'alcool contenu = 0,081.

	Tempér. moyenne. centigrades.	Jours.	Pluie. centimètres.	Hygromètre.
Avril......	9°,8	30	2,1	71°
Mai.......	14 ,7	31	4,8	74
Juin.......	18 ,0	30	1,2	71
Juillet.....	19 ,7	31	5,6	67
Août......	19 ,0	31	5,1	67
Septembre..	15 ,7	30	3,8	79
Octobre....	9 ,0	9	1,9	84
Durée de la culture......		192		

Température moyenne pendant la culture..... 15°,8
de l'été.............. 19 ,5
du commenc. d'automne 12 ,3

État hygrométriq. moyen de l'air pendant la culture 72°.

Pluie tombée pendant la culture......... 24c.,5
avant la floraison.......... 6 ,9
au commencement d'automne 5 ,7

Année 1836. La vendange a commencé le 19 octobre. Récolte abondante; vin de qualité moyenne.

280 centimèt. cubes ont donné à la distillation 93c.,33 marquant 21°,3 à l'alcoolgrade. L'alcool = 0,071.

	Tempér. moyenne. centigrades.	Jours.	Pluie. centimètres.	Hygromètre.
Avril......	10°,6	30	3,2	74°
Mai.......	14 ,3	31	5,2	69
Juin.......	20 ,6	30	9,0	72
Juillet.....	22 ,4	31	6,8	69
Août......	21 ,5	31	7,3	75
Septembre..	15 ,0	30	7,7	81
Octobre....	9 ,7	18	2,7	80
Durée de la culture......		201		

Température moyenne pendant la culture. . . . . . 15°,8
de l'été . . . . 21 ,5
du commenc. d'automne. 12 ,3

État hygromét. moyen de l'air pendant la culture 74°.
Pluie tombée pendant la culture 24cc,5
avant la floraison . . . . 8 ,4
au commencement d'automne 10 ,4

J'ai consigné dans le tableau qui se trouve à la fin de :e Mémoire le résumé des détails que je viens d'ex-)oser.

Si nous recherchons maintenant quelles sont les cir-onstances météorologiques qui ont influé le plus sur la ualité des vins, nous voyons tout d'abord que la tempé-ature moyenne des jours dont le nombre compose la urée de la culture a une influence décidée. Cette tem-érature, qui a été de 17°,3 dans l'année qui a donné le in le plus riche en esprit, a été seulement de 14°,7 pour année 1833, dont le produit est de si médiocre qualité.

Un été chaud favorise naturellement la végétation de a vigne; en 1833 la température de l'été ne s'est pas levée à 17° ½; à part cette année, que l'on doit considé-er comme tout-à-fait défavorable, les étés ont eu tous es températures peu différentes, et qui approchent e 20°. Ce n'est cependant pas à l'été le plus chaud que épond le vin le plus spiritueux. C'est qu'indépendam-nent d'une chaleur soutenue pendant le développement e la vigne, il faut encore, pour la parfaite maturité du aisin, un commencement d'automne doué d'une douce empérature. On voit effectivement, en consultant le ableau, que le mois de septembre 1834 a eu une tempé-

rature de 17°; tandis qu'en 1833, la chaleur du commencement de l'automne n'a pas dépassé 11° $\frac{1}{2}$.

Sous le rapport de la qualité des vins, la pluie qui tombe pendant la durée de la culture, ne semble pas avoir une influence bien sensible; mais il paraît en être autrement sous le rapport de la quantité. La culture qui a reçu le moins d'eau a donné plus de vin que celle qui a été exposée à des pluies plus abondantes.

En examinant l'influence de la répartition de la pluie pendant la culture, on trouve que la pluie tombée avant la floraison de la vigne a été moindre dans les bonnes années que dans celles qui ont donné des produits mauvais ou médiocres : on trouve aussi que les années qui offrent les époques voisines des vendanges les moins pluvieuses, sont celles qui ont produit les vins les plus alcooliques.

Si l'on sépare des quatre années qui font l'objet de cette discussion, l'année 1833, qui a été décidément mauvaise, on peut conclure que les circonstances météorologiques qui ont influencé les années suivantes, ont plutôt agi sur la qualité des vins que sur la quantité totale d'alcool formé. Ainsi, bien que le vin de 1836 soit très inférieur à celui de 1834, sa récolte contient en somme une plus forte proportion d'alcool.

Les quantités d'alcool absolu, produites en 1834, 1835 et 1836, sont à peu près les mêmes : cinq à six hectolitres par hectare.

La température qui domine la durée de la culture de la vigne, dépend en grande partie de la chaleur des étés. Les bonnes récoltes en vins doivent suivre les étés chauds. En Alsace, pour que l'année soit favorable, il faut que

a température de l'été soit de 2° ou 3° au dessus de la moyenne, que M. Herrenschneider fixe à 17°,8. Dans un climat où la vigne pour réussir se trouve soumise à une telle condition, il doit paraître évident que sa culture ne peut être bien avantageuse; c'est en effet ce qui a lieu. La culture de la vigne serait même tout-à-fait désavantageuse, si le vin, considéré comme produit agricole, ne présentait cette particularité, que sa valeur croît dans une proportion beaucoup plus rapide que sa qualité; de sorte qu'une bonne récolte indemnise souvent de plusieurs mauvaises années.

En Alsace, la température moyenne de la durée de la culture de la vigne doit être au dessus de 16°, pour que le vin soit d'une qualité supportable. En 1833, année où cette température n'a pas atteint 15°, le vin a été excessivement mauvais. Dans les localités où cette température n'est pas même atteinte, on doit s'attendre à de plus mauvais produits encore. C'est ce qui arrive dans le département de la Seine, où, malgré une température moyenne annuelle plus élevée, le climat, moins excessif qu'en Alsace, ne permet guère à la durée de la culture de la vigne, qu'une chaleur moyenne de 14°,5; avec une semblable température, il est évidemment impossible d'obtenir des vins d'une qualité tolérable, et en admettant que, dans les années les plus favorisées, cette température s'élève à 15 ou 16°, le vin ne pourra encore être que fort médiocre, et analogue à celui qui est récolté sur les bords du Rhin, dans les plus mauvaises années.

Années.	Époque à laquelle la végétation a commencé (1).	Époque de la vendange.	Durée de la culture.	Température moyenne pendant la culture.	Température moyenne de l'été.	Température moyenne du commenc. de l'automne.	Hygromètre de Saussure.	Pluie tombée pendant la culture.	Pluie tombée avant la floraison.	Pluie tombée au commencement d'automne.	Vin produit par la vigne.	Richesse en alcool.	Alcool contenu dans le vin.	Alcool obtenu par hectare.
			jours.	centigr.	centigr.			centim.	centim.	centim.	hectolit.		hectol.	hectol.
1833	1er avril	26 octobre	208	14°,7	17°,5	11°,4	76°	45,9	11,2	12,8	49,75	0,050	2,49	1,56
1834	id.	29 septemb.	181	17°,5	20°,5	17°,0	73°,5	35,2	4,2	2,8	66,00	0,101	6,67	4,55
1835	id.	10 octobre	192	15°,8	19°,5	12°,5	72	24,5	6,9	5,7	100,00	0,081	8,10	5,60
1836	id.	19 octobre	201	16°,7	21°,5	12°,5	74	41,9	8,4	10,4	87,00	0,071	7,18	4,90
1811 année de la comète.	id.	1 octobre	183	17°,5	19°,6	15°,0	»	42,6	7,8	6,5	»	»	»	»

(1) Je n'ai pû me procurer de dates précises pour cette époque; les registres de la ferme de Bechelbronne n'en font pas mention, mais on estime que la vigne commence à végéter à la fin de mars ou au commencement d'avril.

ur la Formation de l'Huile d'Amandes amères;

Par F. Woehler et J. Liebig.

Les recherches de MM. Robiquet et Boutron-Char-rd (*Ann. de Chim. et de Phys.* t. xliv, p. 352) sur s amandes amères et l'huile volatile qu'elles fournis-nt, nous ont fait connaître un grand nombre de faits nportans, et préparé la question dont la solution est objet du présent travail.

Ces chimistes ont prouvé que l'huile volatile des nandes amères et l'acide hydrocyanique que l'on ob-nt en distillant les amandes amères avec de l'eau, ne nt point renfermés dans ces dernières, avant ce traite-ent par l'eau : ils ont ainsi confirmé les recherches térieures de M. Planche et de MM. Henry et Guibourt. L'huile grasse, obtenue par expression, ne contient cun de ces produits, et en épuisant le son des amandes r l'éther, on n'y trouve dissoute d'autre substance que l'huile grasse. Or, on sait que l'acide hydrocyanique, nsi que l'huile volatile des amandes amères, se dissout nt dans les huiles grasses que dans l'éther. Si donc ces rps s'étaient déjà trouvés tout formés dans les amandes nères, on aurait dû nécessairement les retrouver dans s solvans mentionnés.

Lorsqu'après le traitement du son des amandes amères ar l'éther, on l'humecte d'eau et on distille, on obtient a même quantité d'huile volatile. On en peut conclure

à juste titre que les matières dont elle se produit et les conditions nécessaires à sa formation, se trouvent dans le son des amandes sous la même forme que si celui-ci n'avait pas été en contact avec l'éther. Si, après avoir enlevé toute l'huile grasse, au moyen de l'éther, on humecte d'eau le son des amandes, on le fait sécher à l'air et on le traite derechef par l'éther, il donne, par l'évaporation, de l'huile volatile d'amandes amères.

Au contraire, on observe des phénomènes entièrement différens, en épuisant le son, soit avant, soit après son traitement par l'éther, par de l'alcool fort et bouillant. Dans ce cas, le résidu ne présente plus les moindres indices d'huile d'amandes amères et d'acide hydrocyanique; humecté d'eau, il reste sans odeur, et distillé avec celle-ci, il ne donne plus d'huile volatile. Mais la solution alcoolique bouillante dépose des cristaux blancs, que l'on obtient encore en plus grande quantité par concentration. Le corps cristallisé a également été découvert par MM. Robiquet et Boutron-Charlard et a reçu le nom d'*amygdaline*. L'amygdaline est très soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, mais insoluble dans l'éther; elle est d'une saveur amère et, traitée par l'acide nitrique fort, elle donne à la manière de l'huile volatile des amandes amères, de l'acide benzoïque. Chauffée avec des alcalis, elle dégage de l'ammoniaque et contient par conséquent de l'azote.

C'est à raison de ces faits que ces chimistes présument que l'amygdaline a une part essentielle à la formation de l'huile volatile; mais leurs essais pour la produire au moyen de ce corps n'ont point donné de résultats favorables. Ils ont même mis en contact l'amygdaline avec le son épuisé par l'alcool bouillant et qui avait servi à sa

préparation. De là ils ont conclu l'existence d'un principe très fugace qui, tel qu'un lien commun, tiendrait ensemble les parties constituantes de l'huile volatile et serait détruit par le traitement par l'alcool, de manière à former ensuite de l'amygdaline. Cette opinion a prévalu dans l'esprit de ces chimistes, car ils disent explicitement dans leur Mémoire, p. 363, qu'il est donc très certain que l'alcool enlève ou détruit, sinon la totalité de l'huile volatile, du moins une partie de ses élémens. Ils croient qu'il est probable que cette même substance qui se transforme en acide hydrocyanique avec tant de facilité et de promptitude, est identique avec celle qui, par sa réunion, produit l'odeur et la volatilité.

Cette manière de voir qui prédomine dans le travail de ces chimistes a été sans doute la raison pourquoi le rôle véritable qu'exerce l'amygdaline dans la formation de l'huile, a été reconnu seulement si tard.

Voilà donc les faits qui ont précédé nos expériences ; nous ajoutons encore que M. Pelligot a trouvé de l'huile volatile d'amandes amères dans le produit de la distillation de l'amygdaline avec l'acide nitrique.

Nous faisons observer que le point de départ de nos recherches est que l'amygdaline en contact avec l'eau et l'albumine végétale des amandes douces et amères, et digérée à une température de 20 à 40°, se décompose instantanément. Parmi les produits de cette décomposition, il faut compter l'acide hydrocyanique et l'huile d'amandes amères.

La différence des réactions de cette substance, retirée des amandes, par rapport à l'albumine végétale ordinaire, lui a déjà fait donner une dénomination particu-

lière. Nous entendons par *émulsine* la partie blanche, soluble dans l'eau froide, qui constitue les amandes, tant les douces que les amères.

Il faut ajouter en outre que l'amygdaline préexiste dans les amandes amères et n'est pas seulement produite en les traitant par l'alcool. Les faits connus jusqu'à présent, joints à l'action de l'émulsine sur l'amygdaline, parlent déjà eux-mêmes en faveur de la préexistence de cette dernière. A notre avis, le fait suivant la met entièrement hors de doute. Lorsqu'on mélange une émulsion aqueuse concentrée d'amandes amères, aussitôt après sa préparation à froid, avec une forte quantité d'alcool absolu et qu'on sépare du liquide la bouillie produite, en la pressant entre du linge et la filtrant, et qu'enfin on la laisse s'évaporer lentement à l'air, on obtient des cristaux d'amygdaline pure (1).

Avant de détailler nos expériences sur le mode de l'action de l'émulsine et les autres produits que donne l'amygdaline par cette même décomposition, il est nécessaire de dire d'abord quelques mots sur la préparation de cette dernière et sur sa composition.

Préparation et réactions de l'amygdaline.

Le procédé suivant nous a fourni la plus grande quantité d'amygdaline. Le son d'amandes amères, séparé de l'huile grasse par expression, fut traité deux fois par l'al-

(1) Par une lettre de M. le docteur Winckler, en date du 29 mars 1837, nous apprenons qu'au moyen du même procédé, et sans avoir connaissance de nos expériences, ce savant est parvenu aussi à préparer de l'amygdaline. (W. et J. L.)

ɔol bouillant de 94 à 95 p. c.; ensuite on filtra la liqueur travers un linge et on pressa le résidu. Le liquide trouble épose ordinairement encore de l'huile grasse, que l'on n sépare. On le chauffe ensuite de nouveau et on cherhe à l'obtenir limpide, en le filtrant. Après l'avoir abanlonné pendant quelques jours, on obtient une partie de l'amygdaline sous forme de cristaux : toutefois la majeure partie reste dissoute. On distille l'eau-mère jusqu'à ce qu'elle se soit réduite environ à 1/6 de son volume primitif, on laisse le résidu se refroidir et on le mêle avec la moitié de son volume d'éther. Par ce moyen, toute l'amygdaline se précipite. On recueille la bouillie de petits ristaux qu'on obtient sur un filtre et on la presse convenablement entre du papier joseph, qu'on a soin de renouveler de temps à autre; car les cristaux renferment oujours une quantité assez considérable d'huile grasse ui leur adhère fortement; cette huile est absorbée par le apier. Pour en purifier tout-à-fait l'amygdaline, on l'aite dans une bouteille contenant de l'éther, jusqu'à ce u'une goutte évaporée sur une surface d'eau, ne laisse lus de pellicules d'huile. Enfin, pour en séparer des bres de papier, on la dissout une seconde fois dans alcool fort, bouillant. Elle cristallise alors presque toute ar le refroidissement, en feuillets blancs, d'un éclat acré. Si, au lieu d'employer de l'alcool de 94 à 95 p. c. our épuiser le son des amandes amères, on prend de esprit de vin ordinaire de 80 à 84 p. c., il se dissout, utre l'amygdaline, une certaine quantité de sucre inristallisable, qui se précipite en partie par l'éther. orsqu'on n'emploie pas d'éther, et qu'on laisse l'amyglaline cristalliser d'elle-même dans le liquide distillé, on

perd dans l'eau-mère mucilagineuse restante 1/4 de l'amygdaline, qu'il n'est guère possible d'en séparer.

L'alcool absolu froid dissout à peine une trace d'amygdaline; l'alcool de 94 à 95 p. c. en retient à froid 1/12 en dissolution; bouillant, il la dissout aisément, comme on sait; l'amygdaline se dissout dans l'eau de la même manière.

La parfaite limpidité de la solution aqueuse de l'amygdaline est une bonne preuve en faveur de sa pureté; si au contraire elle opalise, on peut être sûr qu'elle renferme encore de l'huile. On obtient en terme moyen de 0^{k},5 d'amandes amères, de 10 à 13 gramm. d'amygdaline pure.

Une solution aqueuse d'amygdaline, saturée à 40°, donne, par le refroidissement, une quantité de prismes transparens qui, partant d'un centre commun, forment des groupes assez volumineux. Ces cristaux sont un peu moins durs que le sucre, se ternissent à l'air et perdent de l'eau, à une température élevée. Mais ce n'est que par un échauffement continu à 120° qu'ils abandonnent toute leur eau.

1,216	amygdaline	ont perdu	0,127	eau
1,238	»	»	0,132	»
1,4795	»	»	0,157	»
3,9335			0,416	

Ceci donne, pour 100 parties d'amygdaline, la composition suivante :

89,43 amygdaline,
10,57 eau.

En chauffant la solution aqueuse de l'amygdaline avec

ı deutoxide de mercure ou du peroxide de manganèse, ne s'opère point d'altération. Mais lorsqu'on ajoute à mélange un peu d'acide sulfurique, il se manifeste, l'aide d'une douce chaleur, une décomposition violente. distille de l'huile volatile d'amandes amères, dont le oids se monte au moins aux trois quarts de celui de l'a-ygdaline; il se dégage de plus une quantité abondante acide carbonique, et à la fin il se dépose dans le col de cornue des cristaux d'acide benzoïque. Le liquide sur-geant l'huile d'amandes amères obtenue réagit acide, duit à chaud l'oxide de mercure et se comporte, dans utes les autres réactions, comme l'acide formique. Le sidu dans la cornue, broyé avec de la chaux, dégage de ammoniaque. L'huile d'amandes amères, distillée seule ec du peroxide de manganèse et de l'acide sulfurique, nne à peine une trace d'acide carbonique et d'acide for-ique, d'où l'on peut conclure qu'outre l'huile volatile la substance azotée qui a fourni l'ammoniaque, l'a-ygdaline contient encore un autre corps qui, en s'oxi-ant, occasionne la formation de ces deux produits.

Lorqu'on chauffe une solution d'amygdaline avec du rmanganate de potasse, de manière à éviter un excès e ce dernier, elle se décompose rapidement, en précipi-nt de l'hydrate de peroxide de manganèse. Le liquide décolore et reste parfaitement neutre. Dans cette dé-omposition, on ne remarque pas de dégagement de gaz, ais on sent une faible odeur d'éther oxalique. Chauffé ans un appareil distillatoire, les premières gouttes pas-nt troubles, comme par l'effet de la présence d'huile olatile, qui se dissout dans les portions suivantes. On bserve aussi un dégagement d'ammoniaque, et en le

faisant bouillir, le résidu devient alcalin. Ces derniers phénomènes prouvent la présence du cyanate de potasse. Outre ce sel, on trouve dans le résidu une grande quantité de benzoate alcalin. D'après ces réactions, on ne saurait douter de la préexistence de l'amygdaline dans l'huile d'amandes amères. Elle se trouvait donc combinée à d'autres corps par la destruction desquels, au moyen de l'oxidation, elle devient libre et se transforme toute ou en partie en acide benzoïque.

On sait que l'amygdaline, chauffée avec de la potasse caustique, dégage de l'ammoniaque; l'autre produit de cette décomposition est un acide non azoté, qui reste en combinaison avec l'ammoniaque et auquel nous avons donné le nom d'*acide amygdalique*.

En broyant de l'amygdaline avec de la baryte caustique anhydre et en exposant ce mélange à une douce chaleur, il en résulte aussitôt une décomposition violente qui, même après avoir retiré le feu, se propage par toute la masse. Il se dégage une vapeur blanche épaisse, qui se condense en une huile incolore et dont l'odeur a peu d'analogie avec celle de l'huile d'amandes amères. De plus, on observe de l'ammoniaque. Le résidu est brun et contient une quantité considérable de carbonate de baryte.

Composition de l'amygdaline.

L'analyse de l'amygdaline présente quelques difficultés en ce qu'il importe surtout d'expulser toute l'huile grasse et l'eau de cristallisation. Outre cela, l'amygdaline sèche attire avec avidité 2 à 3 1/2 p. c. d'eau de cristallisation.

Voici le résultat des analyses :

0,445 amygdaline ont donné 0,835 acide carbonique et 0,247 eau.

0,477 amygdaline ont donné 0,910 acide carbonique et 0,257 eau.

0,5025 amygdaline ont donné 0,957 acide carbonique et 0,273 eau.

0,631 amygdaline ont donné 1,209 acide carbonique et 0,337 eau.

0,421 amygdaline ont donné 0,806 acide carbonique et 0,226 eau.

Quant à l'azote, le dosage exact, dans ce corps, comme ns toutes les substances semblables contenant très peu ızote, en est presque impossible, même en travaillant ec le plus grand soin. Ceci provient évidemment de la ficulté que l'on éprouve à chasser tout l'air atmosphéue de l'appareil dans lequel a lieu la combustion du lange avec l'oxide de cuivre. L'erreur qui en résulte s'étendant pas sur une grande quantité d'azote, dent toujours une fraction considérable de la véritable antité d'azote et par là d'autant plus frappante.

o,850 gr. d'amygdaline ont donné, à 0° et 28″ press., ,4 centimètres cubes d'azote.

o,772 gr. d'amygdaline ont donné, à 0° et 28″ press., ,8 centimètres cubes d'azote.

D'après cela, le corps contiendrait 3,32 à 3,4 p. c. ızote; nous trouvâmes par deux autres analyses 3,7 4,2 p. c.; proportion qui, en tout cas, est trop élevée. L'analyse de l'amygdalate de baryte nous a fourni le yen de déterminer le poids atomique de l'amygdaline

et de contrôler le carbone; il s'ensuit que ce corps ne peut contenir au delà de 3,069 p. c. d'azote. En se servant de ce dernier nombre comme base du calcul, les analyses citées plus haut donnent les rapports suivans:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Azote.......	3,069	3,069	3,069	3,069	3,069
Carbone.....	51,874	52,750	52,770	52.827	52,810
Hydrogène...	6,166	5,980	6,036	5.900	5,942
Oxigène.....	38,891	38,201	37,125	38,204	38,179

On en déduit la composition théorique suivante:

2 at.	d'azote.....	177,036	3,069
40	de carbone..	3057,480	52,976
52	d'hydrogène..	336,949	5,835
22	d'oxigène...	2200,000	38,135
1 at.	d'amygdaline	5771,465	100,000

Suivant cette composition et la quantité d'hydrogène de l'amygdaline cristallisée, l'oxigène de l'eau de cristallisation est à celui de la substance sèche comme 6 : 22, d'où il faut conclure qu'elle contient 6 atomes d'eau. La composition calculée de l'amygdaline cristallisée sera donc :

1 at.	d'amygdaline..	5771,465	89,509
6	d'eau.........	674,880	10,490
1 at.	d'amygdaline cristallisée	6446,365	100,000

Lorsqu'on abandonne l'amygdaline cristallisée pendant 18 heures sur de l'acide sulfurique concentré, elle perd 3,521 p. c. en devenant opaque. Cette perte cor-

répond à 2 atomes d'eau. L'amygdaline cristallisée dans l'esprit de vin de 80 à 84 p. c. contient, de même que celle séchée sur l'acide sulfurique, seulement 4 atomes d'eau. Celle qu'on obtient cristallisée dans l'alcool absolu semble retenir de l'alcool en combinaison chimique qu'il est d'ailleurs aisé d'expulser à l'aide de la chaleur.

Digérée avec les alcalis caustiques bouillans, l'amygdaline, comme nous l'avons déjà dit, se décompose en acide amygdalique et ammoniaque. Comme nous avions à chercher la preuve la plus rigoureuse de l'exactitude de la composition de l'amygdaline dans la composition de ses produits, nous croyons qu'il est indispensable d'en indiquer maintenant l'analyse.

Pour décomposer l'amygdaline, nous fîmes usage de l'eau de baryte de la parfaite pureté de laquelle nous nous étions convaincus d'abord par des expériences particulières.

Composition de l'acide amygdalique.

L'amygdaline se dissout à froid, dans l'eau de baryte, sans se décomposer; à chaud, surtout à l'ébullition, et si le mélange se trouve à l'abri de l'air, il se dégage de l'ammoniaque pure sans autre produit et sans que la transparence et la couleur s'altèrent. Chauffée au contact de l'air, il se produit par l'action de l'acide carbonique un léger précipité de carbonate de baryte.

Après avoir maintenu le mélange en ébullition pendant un quart d'heure, la décomposition est achevée, et tous les indices de dégagement d'ammoniaque disparaissent. Si l'on fait passer maintenant à travers la liqueur

encore chaude, un courant de gaz acide carbonique, la baryte libre se précipite complétement; et, après avoir filtré, on a une dissolution neutre et pure d'amygdalate de baryte.

On ne peut pas obtenir ce sel sous forme régulière; par l'évaporation de sa solution, on obtient une masse d'un aspect gommeux, qui perd de l'eau à 140° et qui, par une température plus élevée, que l'on peut même faire monter jusqu'à 190°, sans décomposer le sel, devient blanche et d'un aspect de porcelaine. Dans cet état, elle se laisse facilement réduire en poudre qui attire avec rapidité 4 à 7 p. c. d'eau de l'air.

1,089 amygdalate de baryte, séché à 190°, a donné 0,234 sulfate de baryte.

1,002 amygdalate de baryte, séché à 190°, a donné 0,185 carbonate de baryte.

1,011 amygdalate de baryte, séché à 190°, a donné 0,185 carbonate de baryte.

D'après la première analyse, le poids atomique de l'amygdalate de baryte est........ 6783,37

Selon la seconde.......	6790,00
La troisième donne....	6743,10
En terme moyen......	6772,16

Brûlé avec du deutoxide de cuivre, l'amygdalate anhydre a donné les résultats suivans :

I. 0,613 gr. de sel ont donné 0,969 gr. acide carbonique et 0,280 eau.

II. 0,716 gr. de sel ont donné 1,131 gr. acide carbonique et 0,325 eau.

III. 0,668 gr. de sel ont donné 1,068 gr. acide carbonique et 0,302 eau.

IV. 0,7235 gr. de sel ont donné 1,148 gr. acide carbonique et 0,386 eau.

La première analyse donne pour 100 parties de sel de

baryte......	158,07	acide carbonique et	45,64 eau.
La seconde...	158,1	»	45,53 »
La troisième..	158,6	»	45,69 »
La quatrième.	159,89	»	45,209 »

Par la combustion du sel de baryte avec l'oxide de cuivre, il reste du carbonate de baryte, dont le carbone doit être porté en calcul. D'après les déterminations précédentes, 100 p. de sel sec, laissant 18,17 de carbonate de baryte, renferment 4,08 d'acide carbonique.

100 parties de sel fournissent donc en tout, la détermination de carbone qui a donné le plus étant supposée la plus juste, 159,89 + 4,08 = 163,96 acide carbonique.

En basant maintenant le calcul théorique sur le poids atomique trouvé plus haut, on obtient le résultat suivant :

			Calculé.	Trouvé.
40 at.	de carbone...	3057,480	45,519	45,335
52	d'hydrogène.	324,469	4,814	5,029
24	d'oxigène....	2400,000	35,466	35,458
1	de baryte....	956,880	14,199	14,178
		6738,829	100,000	100,000

Quant au carbone, l'exactitude du nombre de ses atomes, dans un poids atomique de sel, ne saurait être révoquée en doute. L'acide carbonique qui est resté,

après la combustion, est à la quantité obtenue comme 4,08 : 159,89, c'est-à-dire comme 1 : 39; il est évident qu'il doit y avoir 40 atomes de carbone.

L'erreur, dans le dosage de l'hydrogène, s'élève de 0,2 à 0,23 p. c. et, comme tous ceux qui ont quelque expérience dans ce genre d'analyses le savent, ceci est la limite de l'exactitude que l'on peut atteindre. Il est absolument impossible de purifier le mélange dans le tube à combustion de toute humidité hygroscopique; il est de même fort difficile d'obtenir un sel retenant très obstinément l'eau, à l'état de parfaite siccité : c'est par là que s'explique l'excès d'eau qui, dans des analyses faites avec soin, se monte de 5 à 6 milligrammes. Nous faisons observer ceci par la raison que cette erreur, calculée pour un acide d'un poids atomique si extraordinairement élevé, se multiplie dans le même rapport que le nombre exprimant le poids atomique est d'autant plus grand que le nombre des milligrammes de substance soumis à l'analyse. Par exemple, 100 p. d'amygdalate de baryte devraient fournir 43,32 p. d'eau; mais on a obtenu comme maximum 45,69 d'eau, savoir, 2,37 milligrammes de trop dans la première analyse, et comme maximum 45,209 ou 1,889 mgr. de trop dans la seconde analyse. Ceci fait, pour 6738,829 sel de baryte, 127,3806 eau, c'est-à-dire plus de 1 atome d'eau ou plus de 2 atomes d'hydrogène. (Voir le *Dictionnaire de Chimie* par Poggendorff et Liebig, art. *Organische Analyse.*) Pour des substances de composition plus simple, cette erreur est presque nulle.

De l'analyse de l'amygdalate de baryte, il résulte les rapports suivans pour la composition de l'acide :

		En centièmes.
40 at. de carbone...	3057,480	52,879
52 d'hydrogène..	324,469	5,613
24 d'oxigène....	2400,000	41,508
at. d'acide amygdalique	5781,949	

Nous avons cherché à déterminer le poids atomique l'amygdaline, d'une quantité d'amygdalate de baryte, : l'on obtient d'une quantité connue d'amygdaline, ir contrôler ainsi la composition de cette dernière. · elle n'entre en combinaison avec aucun corps, si ce st avec l'eau, et sa composition, telle que nous l'avons portée plus haut, aurait donc été sans garantie.

A cet effet, nous avons dissout une quantité pesée mygdaline anhydre dans de l'eau de baryte pure, et is avons fait bouillir cette dissolution tant qu'un dé- ement de la moindre trace d'ammoniaque était encore iqué par le papier de curcuma. Pour séparer la baryte excès, nous fîmes passer de l'acide carbonique à tra- s, bouillir la liqueur, pour décomposer le carbonate le de baryte, et nous évaporâmes à siccité le liquide aré du précipité. Le résidu fut maintenu à une tem- ature de 180 à 190°, tant qu'il diminua encore de ds. C'est ainsi que 1,357 gr. d'amygdaline ont donné 92 d'amygdalate de baryte. En calculant maintenant à combien il faut d'amygdaline pour former 6738,829 1 atome d'amygdalate de baryte, on obtient 5744,09 :e nombre doit exprimer 1 atome d'amygdaline. Effec- ement, on a obtenu pour poids atomique 5771,465, et deux nombres se rapprochent assez pour écarter tout ite sur l'exactitude de ce dernier nombre.

L'acide amygdalique s'obtient facilement en précipitant avec précaution le sel de baryte au moyen d'acide sulfurique étendu. C'est une liqueur faiblement acide qui, sur le bain marie, se dessèche en sirop et finalement en une masse gommeuse. Lorsqu'on abandonne l'acide concentré pendant quelque temps, à un endroit chaud, on remarque des indices de cristallisation. Cet acide attire rapidement l'humidité de l'air et se liquéfie; il est insoluble dans l'alcool absolu, froid ou bouillant; il se dissout en légère quantité dans l'alcool aqueux; il est également insoluble dans l'éther.

Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec du peroxide de manganèse, réduit en poudre fine, il n'éprouve point d'altération; mais par une addition d'acide sulfurique, on obtient, par la dissolution, de l'acide formique, de l'acide carbonique et de l'huile d'amandes amères; et la formation de cette dernière semble prouver que ce corps se trouve aussi déjà tout formé dans cet acide.

La même décomposition se manifeste dans tous les amygdalates. Aucun de ceux que nous avons cherché à préparer n'est insoluble ou peu soluble, hormis un sel de plomb que l'on obtient en mêlant une solution d'un autre amygdalate soluble à l'acétate de plomb, et par une addition d'ammoniaque. On obtient alors un précipité blanc qui pourtant se dissout peu à peu par le lavage. Comme malgré toute précaution à le laver, il retient toujours une quantité notable de carbonate de plomb, nous n'avons point examiné sa composition.

En précipitant le sel de baryte par le sulfate d'argent, le sulfate de baryte produit était coloré en brun et cette teinte devint encore plus foncée, en chauffant le mélange.

[redacted]

Elle était due à de l'argent métallique ; on put aussi remarquer une odeur particulière tant soit peu analogue à celle de l'acide formique.

La composition de l'amygdaline et celle de l'acide amygdalique se confirment réciproquement, et les formules auxquelles nous avons été conduits, permettent de développer avec facilité la formation de ce dernier. L'acide amygdalique contient 2 atomes d'oxigène de plus et 2 atomes d'hydrogène de moins que l'amygdaline ; en ajoutant aux parties constituantes de l'acide amygdalique 2 atomes d'ammoniaque, il reste 1 atome d'acide amygdalique.

$$N^2 C^{40} H^{54} O^{22} + H^4 O^2 = N^2 C^{40} H^{58} C^{24} - N^2 H^6 = C^{40} H^{52} O^{24}.$$

Quand on considère l'amygdaline comme une combinaison d'acide hydrocyanique $N^2 C^2 H^2$, avec un autre corps $C^{38} H^{52} O^{22}$, et que l'on admet que par l'action de l'alcali l'acide hydrocyanique, avec le concours de 2 atomes d'eau, se soit décomposé en ammoniaque et acide formique, on pourrait envisager l'acide amygdalique comme étant une combinaison de l'acide formique $C^2 H^2 O^3$, avec le corps $C^{38} H^{52} O^{22}$, de laquelle combinaison les bases séparent 1 atome d'eau.

$$C^2 H^2 O^3 + C^{38} H^{52} O^{22} = C^{40} H^{54} O^{25} - H^2 O = C^{40} H^{52} O^{24}.$$

Après avoir exposé tout ce qui concerne la composition de l'amygdaline, nous allons maintenant considérer la décomposition curieuse qu'éprouve l'amygdaline par l'action de l'émulsine.

Action de l'émulsine sur l'amygdaline.

Lorsqu'on mêle une solution d'amygdaline à une émulsion d'amandes douces, on observe instantanément l'odeur particulière de l'acide hydrocyanique, qui devient plus forte par l'échauffement du mélange. En ajoutant au liquide un sel de fer, puis de l'ammoniaque et enfin de l'acide hydrochlorique, il se forme du bleu de Prusse: ce qui prouve encore plus clairement la présence de l'acide hydrocyanique. Quand on fait bouillir ensuite ce mélange, il s'épaissit, prend une consistance d'empois et une quantité abondante d'huile d'amandes amères, mêlée d'acide hydrocyanique, distille avec les vapeurs d'eau. La même chose a lieu, en employant une émulsion d'amandes amères, à laquelle on n'a point ajouté d'amygdaline.

Cette expérience fait voir qu'au moment où l'émulsine des amandes devient soluble, par la rencontre de l'eau, il s'opère une décomposition de l'amygdaline.

Nous avons essayé de reproduire cette même décomposition, en mettant l'amygdaline en contact avec l'albumine végétale des pois, des fèves et d'un grand nombre de jus végétaux, même avec la présure de l'estomac de veau; mais elle n'a éprouvé d'altération dans aucun de ces cas. Cette action de l'émulsine ne semble donc appartenir qu'à l'albumine des amandes seules.

Pour étudier cette action plus en détail que l'on ne parvient simplement avec une émulsion d'amandes, nous avons dépouillé les amandes de toute l'huile grasse, en les traitant par l'éther.

On sait que le résidu se dissout presque parfaitement

dans l'eau et donne un liquide incolore, opalisant légèrement. Chauffé au dessus de 60° à 70°, il se trouble, et à 100° il se coagule en une masse épaisse, d'un aspect d'empois qui a perdu ainsi sa solubilité dans l'eau. En dissolvant à froid une certaine portion d'amygdaline dans ce liquide, que nous nommons *solution d'émulsine*, il n'éprouva, selon toute apparence, aucune altération. Ce fut seulement le dégagement instantané d'une forte odeur d'acide hydrocyanique qui nous en signala la décomposition; il devint un peu plus opalisant, mais sans déposer d'huile éthérée. Cependant, en distillant cette solution, nous obtînmes, comme par l'emploi d'une émulsion, une quantité considérable d'essence et l'émulsine se prit en flocons blancs épais; ni en augmentant la dose d'amygdaline, ni celle de la solution d'émulsine, nous ne pûmes produire à froid une séparation d'essence.

Toutefois, il est évident que la décomposition de l'amygdaline doit avoir une certaine limite au delà de laquelle toute altération cesse. Nous avons trouvé que, pour la même quantité de solution d'émulsine et des additions différentes d'amygdaline, la quantité de l'essence obtenue par distillation se trouvait être à peu près la même; que, par conséquent, en employant de plus fortes quantités d'amygdaline, on n'obtenait guère de quantité correspondante plus forte d'essence. Au contraire, en ajoutant à deux quantités égales d'amygdaline des quantités différentes de solution d'émulsine, le produit d'huile devint proportionné à la masse de ces dernières. De là, il parut résulter que la quantité d'essence, c'est-à-dire la quantité de l'amygdaline décomposée, dépendait de la quantité d'émulsine employée. Cependant,

nous nous convainquîmes bientôt de l'inexactitude de cet argument, en observant que la quantité d'essence de deux mélanges inégaux, augmentait aussi jusqu'à un certain degré dans le mélangé, en y ajoutant simplement de l'eau.

La quantité d'eau est donc une condition pour la décomposition de l'amygdaline, et comme nous l'avons déjà observé, l'essence ne s'étant jamais séparée de ces mélanges, sans distillation, il semble que la solubilité de l'huile dans le liquide où la décomposition a lieu, doive déterminer la limite de la décomposition de l'amygdaline. Si donc il y a moins d'eau que l'essence séparée n'a besoin pour se dissoudre, une partie de l'amygdaline reste non décomposée.

De plus, nous avons trouvé que de deux mélanges d'amygdaline et de solution d'émulsine, l'une distillée immédiatement après la dissolution de l'amygdaline, fournit moins d'essence que l'autre, exposée de cinq à six heures à une température de 30 à 40°, dans un vase fermé.

Un certain état de l'émulsine est d'une influence très marquée sur la décomposition de l'amygdaline.

Une émulsion d'amandes douces, chauffée jusqu'à ébullition, et par conséquent jusqu'à coagulation de l'émulsine, ne produit pas la moindre altération dans la solution de l'amygdaline : la même chose a lieu pour une solution d'émulsine altérée par l'ébullition.

Lorsqu'on verse des amandes amères, séchées et réduites en poudre fine, dans de l'eau bouillante et qu'on les distille, on n'obtient pas non plus de trace d'huile volatile. La décomposition n'est donc opérée que par l'émulsine, à l'état soluble dans lequel elle se trouve dans les amandes.

On sait qu'une solution d'émulsine est précipitée par l'alcool en flocons blancs épais. Ces flocons se redissolvent parfaitement dans l'eau, même si on les a séchés préalablement, et cette solution produit absolument le même effet sur l'amygdaline, qu'une solution d'émulsine nouvellement préparée.

Cette propriété curieuse de l'émulsine n'est donc point enlevée par l'alcool à froid. En faisant digérer à froid des amandes amères pulvérisées dans l'alcool, on peut les priver parfaitement de toute amygdaline, de telle sorte que le résidu, humecté d'eau, ne dégage plus la moindre odeur d'acide hydrocyanique. Si l'on distille ensuite la liqueur alcoolique pour en séparer l'alcool et qu'on mette le liquide restant en contact avec les amandes lavées, on remarque aussitôt l'odeur d'acide hydrocyanique, et par la distillation, on obtient de l'huile éthérée.

Si, au contraire, on traite les amandes par l'alcool bouillant, le résidu a perdu la faculté de décomposer l'amygdaline, phénomène que MM. Robiquet et Boutron-Charlard ont observé aussi.

Ces expériences prouvent suffisamment, à notre avis, que l'amygdaline est contenue toute formée dans les amandes amères, et qu'il n'y a pas de principe volatil et impalpable qui ait échappé à M. Robiquet, et sur la présence ou le dégagement duquel repose la formation de l'huile volatile.

L'huile d'amandes amères et l'acide hydrocyanique ne sont point les seuls produits de la décomposition de l'amygdaline. Nous avons dissous de l'émulsine, précipitée d'une solution aqueuse par l'alcool et lavée avec soin dans de l'eau, et exposé cette solution à un endroit chaud. Nous avons ajouté l'amygdaline successivement en petites

doses, jusqu'à ce que, par l'addition de la dernière, il n'y eût plus d'odeur d'acide hydrocyanique à remarquer. Après avoir ajouté de l'amygdaline, dans l'espace de huit jours, environ dix fois le poids de l'émulsine, toute décomposition parut cesser. L'odeur disparut parfaitement par l'évaporation de la liqueur à une chaleur très douce, et finalement nous avions ce liquide d'une consistance sirupeuse et d'une saveur franchement sucrée; la quantité du résidu desséché s'éleva au moins au quadruple de l'émulsine employée.

Cette expérience a été répétée avec le plus grand soin et la production de sucre était constamment le résultat de cette décomposition singulière. En abandonnant le résidu sirupeux pendant quelque temps à l'évaporation spontanée, il s'y forma de petits cristaux durs, et il paraît ainsi que l'espèce de sucre produite dans ces circonstances n'était autre chose que du sucre de canne ordinaire. Lorsque le résidu fut redissous dans l'eau et mêlé à du ferment, il se mit à fermenter violemment; et la liqueur fermentée nous donna de l'alcool par distillation. La fermentation de ce dernier suffit pour mettre hors de doute la production ou la séparation du sucre.

Mais, outre le sucre, il se produit encore une autre substance, peut-être même deux, sur la nature desquelles nous n'avons pas pu nous éclairer suffisamment.

Le liquide restant, après la destruction du sucre par la fermentation, réagit fortement acide, et cette réaction n'est pas due à la présence de l'acide acétique ou d'un autre acide volatil; en le concentrant tant soit peu, l'alcool en précipite des flocons blancs épais. Ces flocons ne sont point de l'émulsine, car, dissous dans l'eau, ils ne produisirent pas d'action sur l'amygdaline : c'est avec la

gomme qu'ils présentent le plus d'analogie. Nous croyons devoir considérer cette substance comme de l'émulsine modifiée. La petite quantité d'émulsine qui est nécessaire en proportion, pour provoquer la décomposition de l'amygdaline, dans les produits cités, de même que toute la marche de cette décomposition, fait voir qu'il ne s'agit pas ici d'une action chimique ordinaire; elle présente une certaine analogie avec l'action du ferment sur le sucre, que M. Berzélius attribue à une force particulière nommée catalytique.

De nouvelles recherches, faites avec exactitude sur l'émulsine et sur les autres produits de l'amygdaline, entre l'acide hydrocyanique, l'hydrure de benzoïle et le sucre, pourront seulement nous développer amplement cette décomposition. Ces recherches nous ont présenté plus de difficultés que nous ne leur en supposions d'abord, de sorte qu'il a fallu nous contenter de la publication de ce que nous avons trouvé pour engager, peut-être, par là d'autres chimistes à s'occuper du même sujet.

Suivant sa composition, l'amygdaline renferme les principes constituans de

		N	C	H	O
2 at.	d'acide hydrocyanique	2	2	2	»
2	d'huile d'amandes amères..	»	28	24	4
1	de sucre	»	6	10	5
2	d'acide formique	»	4	4	6
7	d'eau	»	»	14	7
		N^2	C^{40}	H^{54}	O^{22}

On sait qu'en distillant les feuilles du laurier-cerise, on obtient une essence et de l'eau, contenant la même

quantité d'acide hydrocyanique et d'hydrure de benzoïle que celle des amandes amères; nous étions donc naturellement conduits à examiner si ces produits y étaient renfermés sous une forme analogue. A cet effet, nous avons fait digérer dans l'alcool une quantité considérable de feuilles non coupées, ayant soin de faire bouillir ensuite le mélange. Nous obtinmes une solution verte, tandis que les feuilles devinrent brunes. Par la distillation, la liqueur alcoolique a fourni un produit sentant l'acide hydrocyanique; mais nous n'avons pas réussi à obtenir des cristaux d'amygdaline. En évaporant la décoction alcoolique jusqu'à expulsion complète de l'alcool, et la mêlant ensuite à une émulsion d'amandes douces, il se manifesta aussitôt l'odeur d'acide hydrocyanique et la distillation donna de l'hydrure de benzoïle et de l'acide hydrocyanique. Cette expérience rend l'existence probable de l'amygdaline dans les feuilles du laurier-cerise; mais c'est à de nouvelles recherches à nous éclairer sur la matière de laquelle dépend sa décomposition.

La formation de l'huile éthérée de moutarde se trouve dans un rapport très intime avec celle de l'huile d'amandes amères. On sait que la graine, dépouillée de son huile grasse, ne possède pas d'odeur, que la présence de l'eau exerce une influence marquée sur sa production, que les graines, traitées par l'alcool, sont privées de la faculté de fournir de l'huile volatile. Il serait donc d'une grande importance d'en faire un examen plus spécial.

Nous croyons qu'il existe pour l'asparagine, la caféine, l'urée et les corps semblables, des substances qui se comportent avec eux d'une façon analogue à l'émulsine avec l'amygdaline. Tous ceux qui se sont déjà occupés de leur

préparation, ont certainement pu remarquer comme nous qu'en employant divers procédés de préparation ces substances disparaissent entre les mains, sans que leur présence puisse être prouvée dans l'un ou l'autre des produits obtenus à leur place.

Emploi d'un nouveau Médicament en place des Eaux distillées du Laurier-Cerise ou d'Amandes amères, proposé par

F. Wœhler et J. Liebig.

L'eau distillée des amandes amères et des feuilles du laurier-cerise est envisagée aujourd'hui comme un des médicamens les plus importans. Les médecins l'administrent dans un grand nombre de cas et l'emploient avec l'acide hydrocyanique. D'ailleurs, les médecins ont certains préjugés par rapport à l'identité de ces deux extraits, et il y en a surtout qui préfèrent l'eau du laurier-cerise à celle des amandes amères, comme étant plus constante dans son effet, et par conséquent dans sa composition. Mais ceci provient uniquement d'une différence que l'eau d'amandes amères acquiert seulement par le procédé avec lequel on l'a préparée.

Tout pharmacien qui s'est déjà occupé de la préparation de l'eau d'amandes amères, connaît les difficultés qui se présentent dans la distillation du son des amandes

amères avec l'eau. Par la première action de la chaleur, le son qui couvre le fond de l'alambic se gonfle en une masse d'une consistance d'empois, empêchant ainsi la communication de la chaleur aux couches supérieures. Ceci est même tel, que la partie inférieure devient brune et roussie, tandis que le liquide surnageant n'est pas encore en ébullition. Lorsqu'enfin, par une chaleur prolongée, les couches supérieures se sont mises à bouillir, les couches inférieures, ayant une température bien plus élevée, se mélangent aux supérieures et il en résulte une vaporification extrêmement violente de manière à faire monter subitement la masse. Les parties volatiles de l'eau distillée se dégagent en si grande quantité qu'on ne parvient pas à les condenser, même au moyen des meilleurs appareils réfrigérans : cela se voit aisément en ce que les vapeurs se laissent alors enflammer à l'embouchure du tuyau réfrigérant et brûlent avec une grande flamme éclatante. Toutes les expériences montrent que les premiers produits de la distillation sont les plus riches en acide hydrocyanique, et ce sont ceux qui, dans la plupart des cas, se perdent dans la préparation. MM. Robiquet et Boutron-Charlard ont fait voir, par leurs expériences (*Ann. de Chim. et de Phys.*, XLIV, p. 366), que la quantité de cyanogène ou d'acide hydrocyanique décroît à mesure que la distillation avance; l'eau passant la première est incolore et claire et contient le plus d'huile; celle qui vient plus tard est trouble et laiteuse et ne contient que peu d'huile. Ces chimistes ont observé que le dernier produit devient clair aussitôt qu'on le mêle avec le premier, renfermant beaucoup d'huile, et ceci semble prouver que l'acide hydrocyanique ou le corps cyanogéné,

qui constitue une partie de cette eau distillée, favorise à un haut degré la solubilité de l'huile dans l'eau.

C'est aussi l'absence de ce principe cyanogéné qui est cause que, dans beaucoup de pharmacies, l'eau d'amandes amères fraîchement préparée est trouble et laiteuse et a une saveur et une odeur de roussi.

On évite tous ces inconvéniens, si au lieu d'employer des amandes amères on prend des feuilles de laurier-cerise. La distillation s'opère avec celles-ci avec bien plus de facilité encore qu'avec d'autres eaux ; les feuilles sont d'une nature coriacée et n'empêchent aucunement l'échauffement de l'eau dans l'alambic. Les produits volatils et efficaces n'arrivent pas d'un seul coup et avant les vapeurs d'eau, mais simultanément avec ces dernières, dans le tuyau réfrigérant où ils se laissent condenser aisément. Mais lorsqu'on distille le son des amandes amères avec toute la précaution possible, et en évitant tout ce qui peut être défavorable à ses parties constituantes, par exemple au moyen de vapeur d'eau que l'on fait arriver dans l'alambic, dans le son humide, on obtient une eau distillée qui possède absolument les mêmes propriétés que celle que l'on a préparée avec les feuilles de laurier-cerise. Mais un appareil de cette espèce n'est guère à la disposition de tous les pharmaciens ; et en considérant cette circonstance, on aurait peu à objecter à la prédilection que les médecins ont pour l'eau de laurier-cerise : cette dernière la méritant sans doute, comme nous venons de le faire voir.

Mais les médecins sont entièrement dans l'erreur, s'ils cherchent cette différence, dépendant uniquement de la préparation, dans la différente composition des deux

laurier-cerise, préparée depuis six semaines, 12 grains de cyanure.

Quoiqu'il faille convenir qu'une partie de l'efficacité de ces eaux est due à la quantité d'huile d'amandes amères qu'elles contiennent, il faut pourtant avouer de l'autre côté que la proportion en acide hydrocyanique, substance qui, même dans la dose la plus minime, exerce une action fort énergique sur les organes, doit être de l'influence la plus marquée. Si donc la quantité de cette substance varie tellement dans un médicament, comme le prouvent toutes les expériences, nous croyons que cela doit diminuer la confiance en ce médicament.

Dans le Mémoire précédent, nous avons fait voir que l'amygdaline, en contact avec l'albumine des amandes douces, l'émulsine, se décompose instantanément en acide hydrocyanique et huile d'amandes amères, si la quantité de l'eau présente suffit pour dissoudre l'huile d'amandes amères formée. Nous avons trouvé qu'une partie d'huile d'amandes amères, renfermant de l'acide hydrocyanique, se dissout dans 60 à 65 p. d'eau; il résulte en outre de la composition de l'amygdaline que 17 grains de ce corps, mis en contact avec de l'émulsine, fournissent 1 grain d'acide hydrocyanique anhydre et environ 8 grains d'huile d'amandes amères. En comparant maintenant la quantité d'acide hydrocyanique renfermée dans une eau d'amandes amères préparée avec toutes les précautions pour être le plus riche en parties efficaces, avec la quantité d'amygdaline dans les amandes amères et avec la solubilité de l'huile dans l'eau, nous trouvons une concordance frappante de nos expériences avec celles de Geiger, et l'on sait que l'autorité de ce dernier savant a

toujours été reconnue dans ces sortes de travaux. Il a distillé 2 liv. d'amandes amères (voir le Mémoire cité, troisième expérience, p. 200), digérées préalablement pendant douze heures avec de l'eau froide, dans un bain de chlorure de calcium, ayant eu soin de refroidir parfaitement le produit. Il recueillit ainsi 2 liv. d'eau distillée. Le produit passé en premier déposa environ 1 1/2 drachmes d'huile qui se dissolvaient dans les portions suivantes, au bout de douze heures. 4 onces de cette eau ont donné 21 1/2 gr. de cyanure d'argent; 32 onces par conséquent 172 gr. de cyanure, équivalant à 33,4 grains d'acide hydrocyanique.

Nous avons obtenu de 2 liv. d'amandes amères, tirées de Francfort-sur-le-Mein, 240 gr. d'amygdaline parfaitement pure et une quantité équivalente de substance moins pure, dans les eaux-mères. La même quantité d'amandes, traitées dans le laboratoire à Goëttingue, a fourni en tout 600 grains d'amygdaline pure et moins pure.

Les 33,4 grains d'acide hydrocyanique cités plus haut correspondent donc à 567 gr. d'amygdaline dans les amandes; ceux-ci auraient donné 267 gr. d'huile volatile qui pour se dissoudre exige soixante fois autant, savoir 16020 gr., ou 33 onces et 180 grains d'eau. Dans les expériences de Geiger, l'eau se trouvait sursaturée d'huile, il n'y aurait donc pas assez d'eau pour la dissoudre; l'huile ne disparut qu'au bout de douze heures; mais on sait que déjà, dans ce court espace, la dissolution de l'huile est due à une altération.

Si l'on dissout donc 567 grains d'amygdaline dans une quantité d'une émulsion d'amandes douces, telle que le poids total des deux en donne 32 onces, on obtient un

liquide absolument de la même force ou de la même teneur en acide hydrocyanique et en huile volatile d'amandes amères que l'*aqua amygdalarum amararum* de la pharmacopée prussienne. Nous avons la conviction que, sous cette forme, le médicament peut s'obtenir partout de la même qualité et de la même efficacité. Les médecins, que nous invitons à faire des expériences comparatives, vu l'importance du sujet, pourront, à ce qu'il nous semble, compter sur une efficacité constante dans toutes les circonstances.

D'ailleurs, l'émulsion des amandes étant sujette à s'altérer, nous ne pensons pas qu'il puisse être avantageux de préparer ce médicament en réserve, par le procédé indiqué; au contraire, il nous semble être bien plus convenable de le faire préparer fraîchement, d'après l'ordonnance du médecin, ce qui peut se faire dans quelques minutes. Si le médecin veut donc ordonner 1 once d'eau d'amandes amères ou de laurier-cerise, il se servirait de la recette suivante :

P.	amygdal amar.	ʒij
	fiat emuls	l. a.
	colatura.	℥j
	inh. solve	
	amygdalin.	gr. 17

En comparant la proportion en acide prussique de l'eau d'amandes amères ou de laurier-cerise nouvellement préparée avec celle de l'acide prussique ordinaire des pharmaciens, on reconnaît de suite la cause de l'effet infiniment plus énergique de la première. Dans 1 once des deux eaux fraîchement préparées, il se trouve an

peu plus de 1 grain d'acide prussique anhydre, et aucun médecin n'hésite à donner une pareillle dose au malade. Mais l'acide prussique de la pharmacopée prussienne ne contient, pour 1 once, que tout au plus 2 grains d'acide prussique anhydre, et tous les médecins balancent à prescrire dans une mixtion plus de 18 à 20 grains de cet acide, tandis qu'ils sont habitués à ordonner, sans préjudice, dix à douze fois autant dans l'eau du laurier-cerise ou des amandes amères.

Action de l'Alcool Nitrique sur l'Iode et le Brôme, et de l'Hydrate de Méthylène Nitrique sur les mêmes corps;

PAR M. G. AIMÉ.

Quand on verse dans un flacon parties égales d'alcool et d'acide nitrique, les deux liquides ne tardent pas à agir l'un sur l'autre, et l'action est d'autant plus vive qu'ils sont plus concentrés.

Si pendant que la réaction a lieu on projette des fragmens d'iode dans le flacon, on remarque qu'ils disparaissent presque instantanément, et dès que l'opération est terminée, on aperçoit au fond du vase quelques gouttes d'un liquide huileux, ordinairement coloré en vert ou en rouge, si l'iode est en excès.

Le meilleur moyen de se procurer ce liquide consiste à prendre un flacon à l'émeri, fermé imparfaitement et de manière à permettre à une partie du gaz qui se forme dans l'intérieur de s'échapper par le goulot, et à y placer

de l'alcool absolu, contenant le quart de son poids d'iode et à peu près autant d'acide nitrique concentré. Si au bout de deux jours la réaction a commencé, ce qu'il est facile de constater par la décoloration de l'alcool, on laisse continuer l'expérience pendant sept à huit jours. Si, au contraire, il ne s'est rien passé, on ajoute une nouvelle quantité d'acide.

Depuis le commencement jusqu'à la fin de la réaction il se dégage des bulles de gaz formées, en grande partie, de protoxide d'azote, provenant de la décomposition de l'acide nitrique.

L'opération étant achevée, tout l'iode a disparu, et à sa place se trouve un liquide huileux qu'il est facile d'enlever au moyen d'une pipette.

Ce produit n'est pas un composé simple, il renferme au contraire de l'alcool, de l'acide nitrique et de l'éther nitreux. Pour le débarrasser de ces substances étrangères, on peut le distiller sur du carbonate de chaux et du chlorure de calcium.

L'ébullition commence à 25° et continue jusqu'à 115°; vers cette époque, la décomposition commence à avoir lieu, comme l'indique la coloration en rouge provenant de l'iode mis à nu.

Les premières parties recueillies, contiennent de l'éther nitreux en quantité assez notable, les dernières n'en contienneut plus que des traces.

On peut se débarrasser en partie de l'éther nitreux que ce liquide renferme, en l'agitant dans trente fois son volume d'eau, et en l'y laissant séjourner pendant plusieurs jours.

La potasse transforme ce composé en iodoforme; l'a-

cide sulfurique le décompose, et l'iode est mis à nu ; il dissout bien le brôme, l'iode, le chlore. Son odeur rappelle celle du chloral ; l'alcool, l'hydrate de méthylène le dissolvent en quantité assez considérable. Abandonné dans de l'eau, il donne de petits cristaux en aiguilles à la surface de contact des deux liquides. Le brôme, placé dans les mêmes circonstances, produit des phénomènes du même genre : seulement, pendant la réaction il y a dégagement de deutoxide d'azote.

Action de l'hydrate de méthylène et de l'acide nitrique sur l'iode et le brôme.

L'acide nitrique n'agit point à froid sur l'hydrate de méthylène ; à chaud même, il n'agit que difficilement. Il ne doit donc pas paraître surprenant que les phénomènes analogues aux précédens ne se produisent pas avec la même facilité.

En abandonnant pendant long-temps de l'iode dans un mélange d'acide nitrique et d'hydrate de méthylène, il se produit des cristaux jaunes. Le brôme, au contraire, fournit un liquide lourd et huileux. N'ayant pas obtenu de ces substances en quantité assez considérable pour les étudier, je n'ai pu en faire l'analyse. Cependant, je suis porté à les regarder comme analogues au chloral ; et comme ce dernier peut être considéré comme formé d'acide acétique oxidé et de chlore, je pense qu'ils sont formés d'acide formique oxidé et d'iode ou de brôme ; car l'alcool, en s'oxidant, passe à l'état d'acide acétique, tandis que l'hydrate de méthylène, au contraire, se change en acide formique.

Huile chlorométhylique.

Ce composé se prépare d'une manière tout-à-fait analogue à celle que l'on suit pour obtenir l'huile chloroalcoolique. En distillant un mélange de peroxide de manganèse, d'acide hydrochlorique et d'hydrate de méthylène on obtient un liquide jaunâtre qui, lavé dans l'eau, devient incolore. Son odeur est désagréable et rappelle celle du bois de chêne; il ne brûle pas, sa saveur est acide.

J'ai cru devoir parler de ce corps parce que je le crois formé d'un composé analogue à ceux que j'ai signalés, et que je pense qu'en abaissant convenablement la température on pourra isoler ses principes et en reconnaître les propriétés. Je me propose d'ailleurs de revenir sur tout ce qui précède, quand je serai en position de le faire.

Sur l'Ether Chlorocyanique et le Chlorocyanate de Méthylène;

PAR M. G. AIMÉ.

Depuis quelques années, la chimie organique s'est enrichie de tant de corps nouveaux, qu'il sera bientôt impossible de se rappeler tous les mots plus ou moins bizarres créés pour les désigner.

Il serait donc à désirer que de nouvelles lois vinssent modifier la nomenclature et représenter dans plusieurs

adres l'ensemble de ces corps et les rapports qui les
inissent. La chimie organique présenterait alors tous les
vantages de la chimie minérale.

Je ne veux cependant pas établir en principe que l'im-
ortance d'un composé dépend entièrement du rôle qu'il
eut jouer dans la théorie : car l'industrie ou la médecine
euvent quelquefois lui trouver de l'intérêt; mais cette
onsidération, ce me semble, n'est pas d'une grande va-
eur, surtout quand on voit des corps qui, après bien des
preuves, n'ont cependant conduit à aucun résultat.

Il est certains corps qui, sans utilité pour la pratique
u la théorie, telle qu'elle est envisagée jusqu'à présent,
néritent de fixer l'attention des chimistes par la singula-
ité de leurs propriétés. C'est par l'étude de ces corps
emarquables que l'on pourra espérer découvrir la loi
les forces suivant lesquelles les corps réagissent les
ms sur les autres à des distances insensibles, et de pou-
oir par là prédire quel genre d'action deux corps mis en
ontact pourront exercer l'un sur l'autre.

Les composés que je présente ici ne conduisent, il est
rai, à aucune loi originale, ils n'appartiennent même
pas à une nouvelle classe de corps : cependant, leurs
propriétés sont assez saillantes pour être signalées,
et c'est pourquoi j'ai cru devoir les consigner dans ce
ournal.

Ether chlorocyanique.

En faisant arriver un courant de chlore sec dans de
l'alcool absolu contenant du cyanure de mercure, et en
recueillant dans un tube en U, refroidi, le produit qui
distille, à cause de la chaleur produite par l'action du

chlore sur le cyanure, on obtient un mélange d'alcool et d'un liquide éthéré que l'on peut séparer en étendant d'eau la liqueur obtenue. Ce nouveau liquide est plus lourd que l'eau, sa densité est représentée par 1,22, il bout à une température inférieure à 60°; il brûle avec une flamme pourpre dont la vapeur précipite le nitrate d'argent; l'alcool et l'éther le dissolvent; l'eau le précipite de la dissolution de l'alcool; l'hydrate de méthylène le dissout aussi; l'ammoniaque liquide le décompose sur-le-champ avec dégagement de gaz.

La dissolution dans l'alcool se détruit au bout de vingt-quatre heures, et on obtient pour résidu une substance cristalline qui se dissout très bien dans l'eau.

Chauffé avec l'eau, il se décompose facilement; sa décomposition peut même aussi avoir lieu à la température ordinaire; son odeur est analogue à celle du chlorure de cyanogène; il irrite fortement les yeux, sa saveur est presque comparable à celle de l'acide hydrocyanique.

Ce nouveau liquide est composé de chlorure de cyanogène et d'éther; sa formule est représentée par

$$C^2 Az\, Ch + C^8 H^8 + H^2 O.$$

On peut donc conclure de ces expériences que le chlorure de cyanogène est un acide, puisqu'il peut entrer en combinaison avec l'hydrogène bicarboné.

L'iode et le brôme, substitués au chlore, ne donnent pas de composé analogue.

Chlorocyanate de méthylène.

L'analogie de l'alcool avec l'esprit de bois faisait pré-

r l'existence d'un chlorocyanate de méthylène, c'est que l'expérience a confirmé.

En faisant arriver du chlore dans de l'esprit de vin, ıtenant du cyanure de mercure et en chauffant légèrent, onobtient un composé analogue au précédent.

Sa densité est représentée par 1,25, il bout au des-ıs de 50°, il brûle avec une flamme rouge, colorée en ·t sur les bords. L'ammoniaque le détruit sur-le-champ l'eau le décompose en quelques jours; sa formule représentée par

$$C^2 Az Ch + C^4 H^4 + H^2 O;$$

ı action sur l'économie est semblable à celle du nposé précédent; il existe entre ces deux éthers et ther chloroxocarbonique une grande analogie, et ce ıprochement seul suffit pour donner de l'importance es nouveaux composés.

JOURS.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètres.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	759,08	+ 5,9		759,16	+ 7,9		759,10	+ 9,1		761,51	+ 6,8		+ 9,1	+ 5,1	Couvert.	S.
2	764,93	+ 4,0		765,40	+ 6,5		765,02	+ 7,0		765,52	+ 4,6		+ 7,5	+ 2,0	Brouillard.	S. S. E.
3	766,58	+ 1,2		766,49	+ 1,7		765,48	+ 5,6		766,18	+ 1,7		+ 5,7	+ 0,5	Quelques nuages.	N. E.
4	766,92	+ 0,6		766,69	+ 3,3		765,89	+ 4,1		766,50	+ 0,6		+ 4,6	— 0,4	Beau.	E. S. E.
5	767,53	— 1,2		767,14	+ 1,2		766,48	+ 2,4		769,42	— 0,7		+ 2,4	— 2,4	Serein.	S. E.
6	768,37	— 2,7		768,21	+ 0,2		767,31	+ 1,3		767,75	— 1,9		+ 1,3	— 3,8	Serein.	E. S. E.
7	768,04	— 2,4		767,56	+ 1,9		766,85	+ 4,6		767,00	— 0,6		+ 4,8	— 5,0	Beau.	S. S. E.
8	767,14	0,0		766,89	+ 4,8		766,27	+ 6,5		766,71	+ 3,4		+ 6,7	— 2,6	Serein.	S.
9	768,66	+ 5,0		768,06	+ 7,2		765,09	+ 7,6		766,76	+ 6,2		+ 7,6	+ 2,7	Couvert.	S.
10	762,67	+ 3,4		760,94	+ 7,5		759,63	+ 9,8		758,53	+ 8,7		+10,4	+ 1,9	Très nuageux.	S. E.
11	752,40	+ 7,2		749,01	+10,5		746,09	+10,3		744,45	+ 8,3		+11,9	+ 6,3	Couvert.	S.
12	749,43	+ 5,8		750,77	+ 7,7		751,09	+ 7,2		748,40	+ 6,2		+ 9,0	+ 3,9	Très nuageux.	O. S. O.
13	747,15	+10,3		746,97	+12,9		745,37	+12,1		743,52	+10,3		+12,9	+ 5,3	Nuageux.	S. O.
14	743,82	+ 6,5		745,60	+ 6,6		745,60	+ 8,6		749,82	+ 6,1		+ 8,8	+ 5,9	Pluie.	S. O.
15	753,77	+ 5,9		760,66	+ 6,1		761,25	+ 7,8		764,12	+ 3,2		+ 8,1	+ 5,0	Brouillard.	N. N. O.
16	766,06	+ 3,0		765,93	+ 9,4		764,97	+11,2		765,81	+ 8,3		+11,2	+ 1,1	Quelques nuages.	S. S. E.
17	766,76	+ 9,4		766,93	+11,6		767,11	+10,2		766,58	+ 6,4		+11,6	+ 6,8	Couvert.	S. S. O.
18	761,59	+ 7,3		759,50	+ 9,9		757,38	+10,4		755,27	+ 7,8		+11,0	+ 6,2	Beau.	S.
19	755,07	+ 7,7		753,49	+10,7		750,75	+11,6		746,70	+12,1		+12,2	+ 5,1	Couvert.	S. S. O.
20	745,26	+ 6,9		749,79	+ 9,0		753,35	+ 8,9		757,28	+ 5,4		+11,9	+ 6,8	Nuages.	O. N. O.
21	754,40	+ 7,7		752,17	+ 9,6		752,30	+11,5		754,54	+ 8,0		+11,9	+ 3,8	Couvert.	S. O.
22	758,77	+ 8,0		759,01	+10,2		759,73	+ 9,3		761,38	+ 6,1		+10,5	+ 6,0	Nuageux.	O.
23	756,88	+ 5,7		753,35	+ 7,0		747,51	+ 8,5		746,20	+ 6,3		+10,0	+ 3,9	Pluie.	S. S. O.
24	750,19	+ 3,0		752,58	+ 4,7		753,58	+ 5,7		756,43	+ 2,0		+ 5,8	+ 1,7	Couvert.	O. N. O.
25	757,76	+ 2,0		758,57	+ 4,1		758,41	+ 4,4		760,25	+ 1,2		+ 4,9	0,0	Couvert.	N, N. O.
26	761,12	+ 1,5		761,71	+ 3,2		760,18	+ 3,8		760,94	+ 0,3		+ 4,0	— 0,2	Couvert.	N. N. O.
27	759,80	+ 1,2		758,96	+ 3,4		758,08	+ 2,6		756,79	+ 1,2		+ 3,6	— 1,0	Couvert.	O. S. O.
28	757,36	+ 1,2		757,53	+ 3,1		756,97	+ 4,0		758,53	0,0		+ 4,0	+ 0,2	Couvert.	E, N. E.
1	765,99	+ 2,4		765,65	+ 4,2		764,71	+ 6,8		765,39	+ 3,6		+ 7,2	+ 0,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	754,65	+ 7,0		754,86	+ 9,4		754,30	+ 9,8		754,19	+ 7,4		+10,9	+ 5,2	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 8,326
3	757,03	+ 3,8		756,75	+ 5,7		755,84	+ 6,2		756,88	+ 3,2		+ 6,8	+ 1,8	Moyennes du 21 au 28.	Terrasse 7,403
	759,36	+ 4,1		759,25	+ 6,5		758,46	+ 7,7		758,96	+ 4,8		+ 8,4	+ 2 5	Moyenne du mois + 5,4.	

Remarques sur un article de M. John Davy, M. D. F. R. S., inséré dans le Edinb. new philos. Journal april-jule 1834; touchant la prétendue Propriété de l'Étain de préserver le Fer d'Oxidation dans l'eau de la mer;

PAR M. A. VAN BECK.

Il y a quelque temps que parcourant le *Edinb. new philos. journal*, 1834, j'y trouvai un article de M. John Davy, M. D. F. R. S., daté de Malte, contenant quelques observations sur une note faisant partie de mon écrit, « sur un phénomène extraordinaire concernant « l'influence continue qu'exerce le contact de métaux « hétérogènes sur leurs propriétés chimiques, long- « temps après que ce contact a cessé, » inséré dans le XXXVIIIe volume, page 49, des *Annales de Chimie et de Physique*, par MM. Gay-Lussac et Arago, dans laquelle je croyais devoir fixer l'attention sur une erreur commise par le célèbre chimiste anglais sir Humphry Davy, dans la *Bakerian lecture*, du 8 juin 1826. « On the relation of electrical and chemical changes, » *Philos. Trans.* 1826, lorsqu'il cite l'étain comme préservatif pour l'oxidation du fer des chaudières par l'eau de mer, dans les bateaux à vapeur. Des expériences décisives m'ayant appris que l'étain, bien loin de préserver dans ce cas le fer, est au contraire préservé par ce dernier métal, et qu'ainsi un morceau d'étain, placé dans

l'intérieur d'une chaudière à vapeur, contenant l'eau de mer, au lieu d'empêcher l'oxidation du fer, devra, au contraire, puissamment contribuer à sa prompte corrosion et augmenter ainsi les dangers d'explosion, tandis que le zinc, jouissant éminemment de la propriété de préserver le fer d'oxidation dans l'eau de mer, devra seul être employé dans ce cas.

M. John Davy, dans son article sus-mentionné, intitulé « Some observations on a note of M. A. Van Beck, purporting to point out an error, in the Bakerian lecture of the late sir Humphry Davy. — On the relation of electrical and chemical changes, » s'efforce à défendre l'opinion de feu son célèbre frère, contre mes remarques, et à prouver que j'ai eu tort.

Lisant et relisant cet article écrit contre moi, avec toute la modération et l'honnêteté qui caractérisent le savant vraiment civilisé, je me fis un devoir d'examiner incessamment, de nouveau, scrupuleusement, la question et de faire, en tout cas, connaître au public les résultats de mes nouvelles recherches, en avouant franchement si j'aurais eu tort.

Etant moi-même un admirateur zélé des mérites distingués de feu sir H. Davy, dont j'ai même tâché efficacement d'introduire, parmi mes compatriotes, les belles découvertes dans leur intéressante application à la navigation, ce ne fut nullement un esprit de critique, guidé par de vagues soupçons, qui me dicta la note en question ; mais je me croyais obligé de prévenir ceux qui, s'appuyant sur l'autorité de sir H. Davy, voudraient se servir d'étain au lieu de zinc, pour empêcher l'oxidation des chaudières à vapeur par l'eau salée.

Afin d'éclaircir de nouveau le point en question, j'institual la série suivante d'expériences :

1° Une plaque de fer de 65 millim. carrée, placée dans un verre cylindrique, contenant environ un demi-litre d'eau de mer, fut promptement corrodée après quarante-deux jours; toute la surface de la plaque étant fortement oxidée, une couche épaisse d'oxide couvrait le fond du vase ;

2° Une semblable plaque de fer, à laquelle j'avais fait attacher un petit morceau d'étain poli de 23 millim. carrée, fut placée, pendant le même temps, dans une même quantité d'eau de mer; bientôt le fer éprouva une forte oxidation, l'eau fut teinte en rouge par l'oxide de fer qui augmentait chaque jour et formait, comme dans l'expérience précédente, une couche épaisse au fond du vase, tandis que l'étain, autant que l'on peut en juger par les parties de ce métal qui n'étaient pas couvertes d'oxide de fer précipité, semblait avoir conservé son poli.

Après quarante-deux jours, la quantité d'oxide de fer déposée au fond du vase égalait au moins celle de la première expérience.

3° Une plaque d'étain de 65 millim. carrée, à laquelle fut attaché un petit morceau de fer de 23 millim. carré, exposée à l'action de l'eau de mer, comme dans les expériences précédentes, le fer fut promptement oxidé, tandis que la plaque d'étain conservait constamment son poli. On n'apercevait aucune trace d'oxide d'étain dans le vase, tandis que la quantité d'oxide de fer provenant du petit morceau de fer, fut plus que double de celle obtenue du beaucoup plus grand morceau de ce métal de la première expérience.

4° Une combinaison d'étain et de fer, parfaitement égale à celle de l'expérience précédente, mais dont le contact immédiat des métaux était empèché par une mince plaque de mica, placée entre deux, fut exposée de la même manière à l'eau de mer. L'étain fut attaqué, tandis qu'après quatorze jours, le fer n'avait encore éprouvé qu'une faible oxidation.

5° Une combinaison parfaitement égale d'étain, de mica et de fer, mais dont les deux métaux étaient mis en rapport par un mince fil de platine recourbé, fut placée dans l'eau de mer; le fer fut promptement oxidé, et quatorze jours après l'expérience le vase contenait déjà une quantité notable d'oxide de fer. L'oxidation du fer cependant ne semblait pas avoir lieu d'une manière aussi énergique que dans la troisième expérience.

6° Une plaque d'étain poli exposée à l'eau de mer montrait promptement des signes manifestes d'oxidation, principalement sur les petites aspérités que présentait la surface supérieure de la plaque, placée dans le fluide, obliquement contre les parois du vase.

7° Une plaque de fer de 65 millim. carré, en contact avec une petite surface de zinc de 23 millim. carré, fut constamment préservée d'oxidation dans l'eau de mer, aux dépens du zinc, qui éprouvait une forte corrosion.

Les résultats de ces expériences sont en pleine harmonie avec ceux que j'avais obtenus précédemment. La seconde expérience montre que le fer qui étant seul exposé à l'eau de mer, suivant la première expérience, éprouve une prompte et forte corrosion, n'en est nullement préservé par le contact de l'étain, tandis qu'il est prouvé, par la troisième expérience, qu'au contraire l'étain qui,

à lui seul, est de même légèrement oxidé par l'eau de mer, comme le montre la sixième expérience, en est parfaitement préservé par le contact du fer. La septième expérience, enfin, nous fait voir la propriété éminente dont jouit le zinc, de préserver le fer de toute oxidation dans l'eau de mer.

Je ne puis par conséquent rétracter la moindre partie de mes assertions contenues dans la note en question, étant de nouveau intimement persuadé que l'étain ne peut servir comme préservatif pour l'oxidation du fer des chaudières à vapeur par l'eau de mer; tandis que le zinc répond parfaitement à ce but. Mais j'allais plus loin, en soutenant que l'étain en contact avec les chaudières, en favorisant la prompte corrosion du fer, contribuerait puissamment à augmenter le danger. Ce fait, je pense, est également mis hors de doute par le résultat de mes expériences. Quand la comparaison de la première et de la seconde expérience pourrait encore laisser quelque doute à ce sujet, la grande quantité d'oxide de fer provenant de la petite surface de fer en contact avec l'étain, dans la troisième expérience, en comparaison de la quantité incomparablement moindre de cet oxide, obtenue dans le même temps et dans les mêmes circonstances des surfaces beaucoup plus grandes des deux premières expériences, montre évidemment l'effet nuisible de l'étain à cet égard.

La quatrième expérience prouve d'une manière évidente l'influence puissante du contact dans l'acte de préservation réciproque des métaux; mais nous apprenons, en même temps, que cette influence est bornée au fait d'une communication électrique entre les métaux; de

sorte qu'à proprement parler, le contact immédiat des métaux n'est pas exclusivement nécessaire à leur préservation, mais qu'il suffit qu'une communication électrique soit établie entre eux, comme le montre la cinquième expérience, dans laquelle la préservation de l'étain par le fer, séparés par le mica, fut en grande partie rétablie par un arc métallique joignant les deux métaux.

M. John Davy, en avouant toutefois la propriété éminente du zinc de préserver le fer d'oxidation par l'eau de mer, demande si, en préservant de cette manière les chaudières des bateaux à vapeur, il ne pourrait pas être question de danger provenant d'un mélange de gaz hydrogène avec la vapeur ? Je réponds que, quand même la quantité de ce gaz ne serait pas toujours très petite, vu que s'échappant de temps en temps avec la vapeur, il ne peut jamais s'accumuler indéfiniment, le gaz hydrogène, même en grande quantité inclus dans une chaudière à vapeur, ne m'y semble pas plus à craindre que dans chaque gazomètre bien clos, et ne peut, dans nul cas, par son mélange avec la vapeur, donner lieu à une explosion. Il est vrai, la triste expérience a souvent appris que, lorsque les parois ou le fond de la chaudière à vapeur sont devenus incandescens à défaut d'eau, une explosion peut avoir lieu ; mais, dans ce cas, c'est le subit accroissement de tension de la vapeur qui en est la cause, et certes alors la présence d'un gaz inflammable n'est pas nécessaire pour causer de grands malheurs.

Je suis, au contraire, parfaitement de l'avis de M. John Davy, que la préservation du fer des chaudières à vapeur, dans lesquelles on fait usage d'eau de mer, n'est pas absolument nécessaire, vu que l'oxidation du fer n'a plus

lieu, lorsque l'eau de mer est en ébullition. Cette oxidation ne semblant pas avoir lieu par suite d'une décomposition de l'eau de mer, mais simplement par l'oxigène de l'air, que cette eau tient toujours en dissolution; car l'oxidation cesse d'avoir lieu dès que l'eau de mer est privée de tout l'air qu'elle contient, au moyen d'une machine pneumatique ou par ébullition. Il m'est néanmoins difficile de concevoir comment M. John Davy trouve dans cette circonstance, qu'il semble regarder comme une particularité, l'explication satisfaisante du résultat d'une expérience qui, étant parfaitement d'accord avec mes expériences citées, lui semblait en pleine contradiction avec les résultats qu'il avait précédemment obtenus. Dans cette expérience, il vit à son grand étonnement que le fer en contact avec l'étain fut oxidé dans l'eau de mer, tandis qu'au contraire il semblait résulter de ses expériences galvanométriques répétées que l'étain, dans ce fluide, avait dû préserver le fer d'oxidation. Je ne puis, au surplus, avouer ce que dit M. John Davy à cette occasion, que le fer, placé dans l'eau de mer, se trouverait dans les mêmes circonstances qu'un morceau de ce métal exposé à l'action d'un air humide ou de vapeurs acides, ajoutant que, dans ce cas, le contact d'un métal plus positif, comme le zinc, ne suffit de même pas pour préserver complétement le fer d'oxidation. Je ne puis réellement partager cette opinion, 1° parce que mes expériences sus-mentionnées m'ont appris qu'un métal indubitablement plus positif que le fer (le zinc) est en état de préserver complétement ce métal d'oxidation dans l'eau de mer, et 2° parce que le cuivre, dont l'oxidation dans l'eau de mer procède d'une manière analo-

gue à celle du fer, en est de même complètement préservé par le contact d'un métal plus positif (le zinc ou le fer). Le célèbre sir H. Davy avait déjà reconnu que l'oxidation du doublage en cuivre des vaisseaux dans l'eau de mer n'arrive pas par suite d'une décomposition de ce fluide, mais par l'oxigène de l'air contenu dans l'eau, en combinaison avec l'acide carbonique, également absorbé, et que l'oxidation du cuivre cesse d'avoir lieu quand l'eau de mer est privée de ces gaz, au moyen d'une machine pneumatique, ou simplement par ébullition.

M. John Davy, s'efforçant principalement à défendre sa thèse contre moi, par des vues théoriques fondées sur le rapport électrique mutuel du fer et de l'étain, assure que ses expériences galvanométriques lui ont constamment appris que, dans les acides dilués, comme dans les solutions alcalines et dans l'eau de mer, l'étain est toujours positif par rapport au fer, et que par conséquent le fer, dans ces fluides, doit être préservé d'oxidation par l'étain.

N'étant précédemment pas dans le cas de pouvoir instituer ces recherches, à défaut d'un galvanomètre assez sensible, je désirais, maintenant, vivement constater ce fait.

Je dois convenir qu'en effet, il me semblait d'abord que M. John Davy avait raison, car je vis, à ma grande surprise, la déviation des aiguilles astatiques de mon galvanomètre, au moment de l'immersion de l'étain et du fer dans l'eau de mer, avoir lieu dans un sens qui indiquait un rapport électrique positif de l'étain à l'égard du fer.

C'est principalement à la sagacité de mon ami, M. G.-

J. Mulder, chimiste distingué de Rotterdam, auquel je communiquai mes expériences et mes doutes à ce sujet, que je dois l'éclaircissement de cette contradiction apparente entre la théorie indiquée par les observations galvanométriques et mes expériences directes sur la préservation des métaux dans l'eau de mer.

En prolongeant l'expérience galvanométrique avec le fer et l'étain, dans de l'eau de mer, pendant un temps plus ou moins long, on voit constamment que les aiguilles, après avoir indiqué, par leur déviation, l'état électrique positif de l'étain, par rapport au fer, au moment de l'immersion, prennent bientôt une marche rétrograde et passant par le zéro de l'échelle, indiquent d'une manière évidente que le fer est devenu positif par rapport à l'étain.

Les recherches galvanométriques nous ont appris que de deux métaux immergés dans un fluide, celui des deux qui subit la plus forte oxidation est toujours dans un état électrique positif par rapport à l'autre qui est moins attaqué. Appliquant ce principe à l'étain et au fer ou à l'acier plongés dans l'air atmosphérique, l'étain doit être indubitablement positif, par rapport au fer; car étant tous les deux parfaitement polis, l'étain acquiert presque immédiatement un aspect terne et est bientôt couvert d'une légère couche d'oxide, tandis que le fer ou l'acier conserve encore long-temps parfaitement son poli.

Ce rapport électrique mutuel de deux métaux une fois établi dans l'air atmosphérique subsiste encore pendant un temps plus ou moins long, après leur immersion dans l'eau de mer, en conséquence d'une propriété singulière

que semblent posséder tous les métaux, de conserver pendant un certain temps l'électricité qu'ils ont précédemment acquise.

J'ai découvert ce fait intéressant en 1828, faisant des expériences sur la préservation du cuivre par le fer dans l'eau de mer, et c'est dans l'article qui en contient la communication que se trouve la note en question (1).

Après quelque temps cependant, la relation électrique entre ces métaux change complétement : le fer éprouvant dans l'eau de mer une oxidation beaucoup plus forte que l'étain, devient bientôt positif par rapport à ce dernier métal, et ce rapport électrique positif du fer augmente avec l'oxidation progressive de ce métal.

Le temps pendant lequel le fer conserve son électricité négative par rapport à l'étain, après l'immersion des deux métaux dans l'eau de mer, semble dépendre de la qualité de ce métal, de l'état plus ou moins poli de sa surface et de la température de l'eau de mer.

Une surface de fer bien polie conserve long-temps son rapport électrique, à l'égard de l'étain, qu'elle a primitivement acquise dans l'air et semble résister puissamment à l'oxidation énergique qu'elle devra bientôt subir dans l'eau de mer.

Ce phénomène ne dure ordinairement que quelques inutes ; cependant dans une expérience faite à une basse température, avec un morceau d'acier bien poli, je vis s'écouler environ une demi-heure avant que les aiguilles de mon galvanomètre fussent retournées.

---

(1) M. A. de La Rive a découvert un fait analogue par une autre voie.

Le degré de pureté de l'étain ne semble point avoir l'influence sur ces phénomènes.

Il me paraît maintenant évident que M. John Davy, lans ses recherches galvanométriques, s'est borné à observer la déviation des aiguilles d'abord, et quelques nstans après l'immersion des métaux, sans prolonger 'expérience assez long-temps pour observer la marche 'étrograde des aiguilles, par suite d'un changement total lu rapport électrique des métaux.

Quant à moi, j'ai de nouveau acquis la persuasion inime que l'étain ne possède nullement la propriété de préserver le fer d'oxidation dans l'eau de mer, mais que c'est au contraire le fer qui, dans ce fluide, protége l'étain, et j'invite tous les physiciens à répéter mes expériences, afin de s'assurer du fait.

En écrivant cet article, je vis avec satisfaction qu'un autre physicien anglais du même nom que mon adversaire, le professeur Edmond Davy, de Dublin, partage mon opinion. Dans un article inséré dans *the Lond. and Edimb. philos. magazine*, nov. 1835, p. 391, on lit :

« If a piece of tin plate is exposed in ·ea water for a « few days, it will exhibit an incipient oxidation which « will gradually increase, the tin will be preserved at « the expense of the iron, which will be corroded, but « if a small surface of zinc is attached to a piece of tin « plate, and immersed in sea watter, both the tin and iron « will be preserved, whilst the zinc will be oxidated. »

Les expériences suivantes, faites à ce même sujet, avec la plus scrupuleuse exactitude, m'ont été communiquées par mon ami M. G.-J. Mulder de Rotterdam; elles viennent fortement à l'appui de mon opinion. Le poids des

métaux, avant et après les expériences, a été déterminé au moyen d'une balance exacte et sensible.

1° Une plaque de fer, pesant 32gr,907, fut placée, pendant vingt jours, dans un verre contenant un litre d'eau de mer, à la température de la fin du mois de novembre 183;

Après l'expérience, le fer pesait. . 32gr,726.
Donc, perte par oxidation...... 0gr,181.

2° Une plaque de fer, en tout semblable à la précédente et ayant exactement le même poids de 32gr907, mais sur laquelle était fixée un petit morceau d'étain du poids de 8gr140, fut exposée de la même manière pendant vingt jours à l'action d'une même quantité d'eau de mer;

Après l'expérience, le poids du fer fut trouvé 32gr,674.
Celui de l'étain........................ 8gr,135.

Les résultats de ces expériences de M. Mulder sont parfaitement d'accord avec les miennes, elles montrent qu'une plaque de fer, exposée seule à l'action de l'eau de mer, avait subi, par oxidation, une moindre perte de 0gr,052, qu'une même plaque de fer en contact avec une surface d'étain, tandis que l'étain n'avait perdu que 0gr001.

Cette faible oxidation de l'étain a dû avoir lieu dans les premiers momens après l'immersion, lorsque le rapport électrique primitif établi dans l'air atmosphérique subsistait encore. Cette dernière circonstance me semble confirmer d'une manière frappante ce que les expériences galvanométriques nous avaient appris à cet égard.

Utrecht, Janvier 1837.

Sur la Formation de l'Acide Cyanurique par le Mélame;

PAR M. F. KNAPP, A GIESSEN.

(Traduit des Annalen der Pharm., XXI, p. 241.)

Dans son Mémoire sur quelques combinaisons azotées (*Annal. de Pharm.* x, 1), M. Liebig a décrit sous le nom de *mélame*, une substance qu'il a obtenue comme résidu par la distillation sèche du sulfocyanure d'ammonium. Ce corps singulier, le plus azoté de tous ceux que nous connaissons, se distingue des autres par ses réactions toutes particulières. Il est indifférent avec l'eau, l'alcool et l'éther; ne jouant ni le rôle d'acide ni celui de base; traité par les acides ou les alcalis, il produit une série de corps nouveaux dont trois, savoir, la *mélamine*, l'*amméline* et l'*ammoniaque* constituent des bases salifiables plus ou moins énergiques et dont les deux autres sont l'*acide cyanurique* et l'*acide cyanique*. L'*ammélide* se trouve placée entre ces deux derniers. Quant au mode dont la *mélamine*, l'*amméline* et l'*ammoniaque* se sont formées du mélame, la composition de ces produits, de même que la matière de laquelle ils sont provenus, nous éclairent suffisamment : cependant la formation de l'acide cyanurique ne paraît pas être aussi simple. Quand on traite du mélame par de l'acide nitrique concentré, on n'obtient pas d'autres produits que de l'acide cyanurique

et de l'ammoniaque; et ceci sans qu'il se dégage du deutoxide d'azote ou un autre degré d'oxidation de l'azote. Il est vrai que cette formation pourrait s'expliquer par une perte d'ammoniaque et une addition d'eau; mais d'après l'opinion de M. Liebig, cette manière de l'expliquer exigerait une série d'expériences exactes et dignes de confiance, avant que l'on pût se décider à l'admettre comme véritable; car, jusqu'à présent, on n'avait pas encore produit de l'acide cyanurique du mélame, au moyen d'un autre acide, et la production de cet acide dépendait effectivement d'un agent oxigénant aussi énergique. C'est donc avec raison qu'on pouvait supposer que, outre l'ammoniaque et l'acide cyanurique, il devait se former encore un produit qui aurait échappé, jusqu'à présent, à nos moyens d'investigation.

En dissolvant le mélame, M. Liebig a fait l'observation que la transformation en acide cyanurique n'avait pas lieu immédiatement, mais que cet acide n'était que le résultat final de la décomposition, c'est-à-dire qu'il devait y avoir une combinaison intermédiaire dont la destruction et la transformation en acide cyanurique étaient dues au même agent qui avait provoqué sa production avec le mélame.

L'explication de la formation de l'acide cyanurique du mélame, par la recherche de ce produit, de même que par ses produits de décomposition, est l'objet des présentes expériences.

Pour la rendre plus intelligible, il est nécessaire de rappeler encore quelques réactions du mélame. Chauffé avec de la potasse caustique, ou dissous dans l'acide hydrochlorique ou l'acide nitrique étendu, il se décompose,

avec le concours de 2 atomes d'eau, en mélamène et ammé-line. Cette dernière, traitée par les acides forts, donne de l'ammélide. L'ammélide et l'amméline sont précipitées en blanc de leurs solutions acides par les carbonates alcalins.

Réaction du mélame dissous dans l'acide nitrique de 1,5, poids spécifique.

Le mélame, tel qu'on l'obtient, fut lavé et dissous dans l'acide nitrique de 1,49, en ayant soin d'aider l'action qui, d'ailleurs, s'exerce d'abord toute seule, par une douce chaleur. On évita un trop grand échauffement ou même l'ébullition, pour empêcher ainsi la formation d'acide cyanurique et on refroidit la liqueur immédiatement après l'opération. La dissolution est très fluide et colorée en jaune seulement par de l'acide nitreux; après le refroidissement, elle se prend en une espèce de bouillie qui, étendue d'eau préalablement, se lave très aisément. L'eau de lavage fortement acide a donné, après l'évaporation, outre du nitrate d'ammoniaque, de beaux cristaux prismatiques très distincts, doués d'un éclat et d'un pouvoir réfringent très prononcés. Si l'on essaie de les faire recristalliser, ils laissent dans la dissolution un corps blanc pulvérulent, et la liqueur fournit de nouveau des cristaux : ces derniers renferment de l'acide nitrique et sont précipités par les carbonates alcalins sous forme d'un précipité blanc qui, séché et analysé, se trouve être de la même composition que l'amméline. L'analyse suivante écartera tous les doutes. Brûlé avec le deutoxide de cuivre, il donna des volumes d'acide carbonique et d'azote

dans la proportion de 113,3 : 95,5 ou de 6 : 5, c'est-à-dire en atomes comme 6 : 10.

De plus 0,8738 gr. ont donné 0,8852 acide carbonique et 0,3015 gr. d'eau : ce qui fait en cent, pour la composition de l'amméline,

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	28,040	28,553
Azote	54,120	55,110
Hydrogène	3,829	3,885
Oxigène	14,011	12,452
	100,000	100,000

Les cristaux contenant de l'acide nitrique, brûlés avec de l'oxide de cuivre, ont donné des volumes d'oxide carbonique et d'azote dans le rapport de 169 : 167 ou de 6 : 6, c'est-à-dire en atomes comme 6 : 12 ou comme dans le nitrate d'amméline.

Ainsi, en dissolvant simplement le mélame dans l'acide nitrique concentré, on a obtenu deux produits : l'un se sépara par le refroidissement et l'affaiblissement par l'eau ; l'autre est du nitrate d'amméline. La quantité de cette dernière se monte d'ailleurs à peine à la vingtième partie de celle du premier produit.

Examen du précipité que forme la dissolution du mélame dans l'acide nitrique, par le refroidissement et l'affaiblissement par l'eau.

Ce précipité est soluble dans l'acide nitrique et en est reprécipité par les carbonates alcalins. Séché, il précipite une masse terreuse d'une couleur blanche jaunâtre.

Il est entièrement insoluble dans tous les liquides indifférens tels que l'alcool, l'éther et l'eau. Les acides, tels que l'acide hydrochlorique, nitrique, sulfurique le dissolvent aisément : cependant, la potasse caustique le dissout encore avec plus de facilité; l'ammoniaque n'en prend qu'une quantité peu notable, et l'acide acétique pas de traces.

Si l'on introduit dans de la potasse caustique bouillante autant de précipité qu'elle en peut prendre, on n'obtient pas de cristaux après le refroidissement de la dissolution. Le précipité se dépose aux parois du vase sans avoir éprouvé d'altération sous forme de croûtes blanches. Les expériences établies dans le but d'obtenir le précipité cristallisé dans un acide ou des combinaisons cristallisées avec cet acide, ont aussi été sans résultat. En en dissolvant une quantité suffisante dans l'acide nitrique, à l'aide d'une douce chaleur, on obtient bien, par le refroidissement, des cristaux d'une combinaison du corps avec l'acide employé; mais ce dernier leur est enlevé par le lavage à l'eau.

Une infinité d'autres essais pour le préparer sous une forme qui pût garantir la pureté de la substance, sont restés sans succès. Cependant, on a observé les phénomènes suivans qui devinrent peu à peu la clef des recherches. Traité par l'acide nitrique bouillant, soit fort, soit étendu, le précipité disparut presque aussitôt. Si l'on mêle ce précipité avec quarante ou cinquante fois son poids d'eau, à laquelle on a ajouté environ le double d'acide hydrochlorique de ce qu'exige la dissolution du corps, et qu'on expose la dissolution, par exemple, dans un bain de sable pendant cinq à six

heures, à une température de 100 à 110°, ayant soin de renouveler continuellement le liquide évaporé, on voit qu'en neutralisant par l'ammoniaque, le précipité devient de plus en plus moins abondant et finalement on n'en obtient plus. En faisant évaporer alors le liquide, on obtient, après le refroidissement, de grands cristaux purs d'acide cyanurique. Déjà la forme nous le fit présumer et la réaction suivante confirma amplement cette supposition. Lavés et desséchés, ces cristaux se désaggrègent en une poudre blanche qui, chauffée dans une cornue étroite et sèche, disparaît entièrement, en dégageant de l'acide cyanique hydraté, gazeux. Ces cristaux possèdent tout-à-fait le peu de solubilité de l'acide cyanurique et la solution réagit légèrement acide. Pendant toute l'opération, il ne se manifeste point de dégagement de gaz acide nitreux ou d'un autre gaz quelconque. De plus, on a pu observer que l'acide nitrique n'est pas absolument essentiel à cette décomposition; le choix de l'acide est indifférent : car les acides hydrochlorique, sulfurique, phosphorique, etc., fournissent absolument le même résultat. Tous donnent des cristaux d'acide cyanurique et dans chacun l'on trouve de l'ammoniaque après l'expérience.

L'action de la potasse dans des circonstances semblables est tout-à-fait analogue. En employant à l'expérience une solution du corps dans environ dix fois son poids de potasse étendue, la décomposition a lieu rapidement. Il se dégage une quantité considérable d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'au bout d'une heure à peu près, l'opération soit terminée. Après le refroidissement, la liqueur se prend en une bouillie de cristaux fins et soyeux. En en faisant

décanter l'eau-mère, et par des cristallisations réitérées, on les obtient purs. Si l'on ajoute maintenant à une solution de ces cristaux quelques gouttes d'acide nitrique, on obtient au bout de quelques instans un précipité de cristaux qui, suivant la quantité de l'acide nitrique employé, est ou du cyanurate acide de potasse ou de l'acide cyanurique tout pur. A cause de la solubilité considérable du cyanurate neutre de potasse, il ne faut que peu de liquide, tandis qu'en opérant avec les acides on en a besoin d'une quantité très grande en proportion, afin que tout l'acide cyanurique formé puisse rester en dissolution.

Ces réactions ont fait voir qu'effectivement on a trouvé dans cette substance un corps qui, étant le premier produit de la décomposition du mélame, détermine la formation de l'acide cyanurique par ce traitement continu. Son analyse devait nous éclairer suffisamment sur le mode de l'opération. La principale difficulté était maintenant d'obtenir ce corps assez pur, et surtout parfaitement exempt d'amméline qui, ce qu'il faut noter particulièrement, n'éprouve pas cette altération dans le même temps. Un grand nombre d'expériences, établies au commencement dans ce but, ont été sans succès, et ce n'est que le procédé suivant qui nous a donné un résultat satisfaisant.

Ce produit, précipité dans une solution acide par de l'ammoniaque en excès, ne pouvait pas renfermer de l'acide cyanurique, le cyanurate d'ammoniaque étant très soluble. Il fut redissous une seconde fois dans l'acide nitrique, et la solution fut précipitée par l'ammoniaque en place de potasse, sans toutefois en employer un grand excès. Il est fort difficile d'enlever la potasse adhérente au

précipité avec opiniâtreté, au moyen de l'eau; on est même obligé de le délayer dans l'eau à laquelle on a ajouté préalablement un peu d'acide sulfurique, et de le laver tant que les réactifs indiquent encore la présence d'acide sulfurique dans l'eau de lavage. L'acide sulfurique enlève ici toute l'amméline. Après la dessication, le corps est d'une couleur blanc de lait pure et sans cohérence.

Brûlé avec du deutoxide de cuivre, il a donné les rapports suivans d'acide carbonique et d'azote :

$C\,O^2 + N$	N	$C\,O^2$
97,6	41,5	56,1
35,0	15,0	20,0
28,0	12,2	15,8
32,0	14,0	18,8
192,6	82,7	109,9

Savoir en volumes, $C\,O^2 : N = 109{,}9 : 82{,}7$, ou $6 : 4{,}5$; savoir en atomes comme $6 : 9$.

De plus, la combustion avec l'oxide de cuivre a donné

I. Pour 0,5107 gr. de substance, 0,4995 d'acide carbonique et 0,1625 d'eau.

II. Pour 0,4622 gr. de substance, 0,4660 d'acide carbonique et 0,1490 d'eau.

Ceci fait, en admettant les rapports déterminés plus haut, en 100 :

	I.	II.
C .... =	28,26	27,87
N .... =	49,10	48,42
H .... =	3,52	3,58
O .... =	19,12	20,13
	100,00	100,00

ésulte la composition théorique suivante :

6 at. C.......	=	458,622	28,458
9 N......	=	796,662	49,440
9 H......	=	56,158	3,484
3 O.......	=	300,000	18,614
Poids atomique		1611,442	100,000

i explique parfaitement la formation de l'acide cya-
ıe et celle du corps lui-même par le mélame ; car,
luisant de la composition de ce dernier 2 atomes
ıoniaque, et en leur substituant 3 atomes d'eau, on
t la formule que nous venons de développer, qui,
tion faite de 3 atomes d'ammoniaque, et en ajou-
atomes d'eau, donne 3 atomes d'acide cyanurique.

$+ 11N + 9H$ = 1 at. mélame.
ins $2N + 6H$ = 2 at. ammoniaque.

$+ 9N + 3H$
lus $6H + 3O$ = 3 at. eau.

$+ 9N + 9H + 3O$ = 1 at. ammélide.
ns $3N + 9H$ = 3 at. ammoniaque.

$+ 6N + 3O$
lus $6H + 3O$ = 3 at. eau.

$+ 6N + 6H + 6O$ = 2 at. acide cyanurique.

r vérifier la formule trouvée encore davantage, on
miné la quantité d'acide cyanurique obtenue d'une
té connue du précipité blanc, afin de la comparer
: à celle qu'on avait calculée.

I. 1,010 gr. de substance ont donné 0,8943 acide cyanurique; d'après le calcul, 1,0200.

II. 2,525 gr. ont donné 2,450 acide cyanurique; d'après le calcul, 2,570.

Dans la première expérience, on a ajouté à la liqueur, après la décomposition, un excès de nitrate d'argent, et on a lavé et pesé le précipité de ce cyanurate d'argent. Dans l'autre, on a évaporé beaucoup le liquide et fait refroidir. La majeure partie de l'acide cyanurique a été obtenue en gros cristaux, qu'on a séparés de l'eau-mère, lavés avec soin, séchés et pesés. Cette dernière, évaporée à siccité, et séparée du nitrate d'ammoniaque par des lavages à l'alcool fort fournit le reste de l'acide cyanurique.

La formule trouvée $6\,C + 9\,N + 9\,H + 3\,O$, est, comme on voit, identique avec celle que M. Liebig a trouvée pour la composition de l'ammélide. Nous rapportons ici ses analyses pour pouvoir comparer.

En 100 parties.

C.......	27,598	27,461	27,566
N.......	47,943	47,702	47,884
H.......	3,583	3,615	3,639
O.......	20,876	21,224	20,909

Dans tous les résultats indiqués, la quantité de carbone trouvée est environ de 1 pour 0/0 moindre que la quantité calculée : ce qui prouve qu'il n'est pas possible d'obtenir l'ammélide parfaitement pure.

La coïncidence dans la composition nous a engagés à faire une comparaison plus détaillée des propriétés des deux corps. A cet effet, on a préparé de l'ammélide, en chauffant du nitrate d'amméline jusqu'à solidification de

la masse fondue; on a dissous le produit impur dans l'acide sulfurique, puis on a précipité par l'alcool et lavé. En faisant bouillir ensuite l'ammélide ainsi purifiée avec de l'acide nitrique étendu, on a obtenu au bout de quelque temps, des cristaux d'acide cyanurique pur et de l'ammoniaque, et toute l'ammélide a disparu. Les acides sulfurique, hydrochlorique, phosphorique, etc., de même que la potasse, donnèrent le même résultat. Ces expériences ne permettent donc plus de douter de l'identité de ces deux corps.

D'après ce qui précède, le mélame, en se dissolvant dans l'acide nitrique concentré, se convertit en ammélide et ammoniaque.

L'acide nitrique étendu aurait fourni de l'ammméline et de la mélamine. A compter du moment de la transformation en ammélide, la concentration de l'acide n'est plus une condition pour la formation de l'acide cyanurique. Dès ce moment, on n'a besoin que d'étendre d'eau l'acide et de chauffer continuellement. Il en résulte donc que le mélame, par l'action des acides qui peuvent le convertir en ammélide, doit fournir aussi, directement et sans le concours de l'acide nitrique, de l'acide cyanurique. L'expérience démontre l'exactitude de cette conclusion.

Lorsqu'on dissout le mélame dans l'acide sulfurique concentré et qu'on y ajoute de l'eau après sa dissolution, on obtient effectivement, par un échauffement prolongé, de l'acide cyanurique, comme si l'on avait opéré avec de l'ammélide et de l'acide nitrique étendu.

Constitution et nature de l'ammélide.

La faculté de combinaison de l'ammélide est très faible et son caractère estpeu prononcé. La grande facilité avec laquelle elle se dissout dans la potasse, ferait conclure plutôt qu'elle a les propriétés d'un acide, si ses combinaisons avec l'acide nitrique, quoique infiniment peu stables, ne semblaient indiquer le contraire. Presque tous les essais pour unir ce corps à une base telle que la baryte, etc., ou les oxides métalliques pesans ont été sans succès. Lorsqu'on mêle une solution d'ammélide dans l'acide nitrique et étendue d'eau avec du nitrate de cuivre, on obtient bien, suivant la concentration de la liqueur, un précipité plus ou moins copieux, mais qui, brûlé, ne laisse pas de cuivre et n'est que de l'ammélide précipitée. Par une addition d'ammoniaque, il se produit d'abord, comme ordinairement, un précipité; mais qui, par la présence d'une quantité suffisante d'ammoniaque, se redissout.

En ajoutant de la baryte à cette même solution d'ammélide, on n'obtient pas non plus de combinaison; l'expérience suivante a été aussi peu heureuse.

Une solution d'ammélide dans de la potasse, fut mêlée à une solution d'hydrate d'oxide de plomb pur dans le même véhicule, et la potasse fut neutralisée avec soin par un acide. On obtint l'ammélide et l'oxide de plomb, chacun séparément. La solution d'ammélide dans l'acide nitrique, mêlée à de l'acétate de plomb basique, donna de l'ammélide inaltérée et dans la liqueur il se déposa, par l'évaporation, des cristaux de nitrate de plomb.

On obtient d'autres résultats parfaitement sûrs, en employant de l'argent. En étendant d'eau une solution d'ammélide dans l'acide nitrique, et en chauffant le mélange, de manière qu'après le refroidissement complet, le tout reste dissous, et en ajoutant ensuite un excès de nitrate d'argent pur, on voit se déposer, quand le mélange a été refroidi trop promptement, de petits cristaux jaunâtres sur lesquels je reviendrai plus tard. Mais lorsqu'on a chauffé préalablement tant la solution de l'ammélide que le nitrate d'argent, le mélange reste parfaitement clair. En ajoutant ensuite de l'ammoniaque, tant qu'il se forme un précipité, on obtient un précipité blanc abondant d'une consistance cailleboteuse, qui se dissout aisément dans l'ammoniaque libre. Il faut donc avoir soin de ne pas employer cet alcali en trop grand excès, pour ne pas éprouver de perte. On recueille le tout sur un filtre et on laisse égoutter la liqueur. Le nitrate d'argent, dans cette dernière, se vérifie à l'aide de quelques réactions, pour être certain qu'on en a employé un excès. Le lavage du précipité se fait avec facilité : il est parfaitement insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'acide nitrique et s'en précipite sans altération par l'ammoniaque. La lumière le colore assez facilement ; mais lorsqu'on a eu soin de l'en préserver pendant le lavage, la combinaison est parfaitement pure après la dessication.

0,6092 gr. ont laissé 0,2812 d'argent métallique.
0,7305 » 0,3330 »
0,8076 gr. brûlés avec de l'oxide de cuivre ont donné
0,456 acide carbonique et 0,102 eau.
0,7448 gr. ont donné 0,415 acide carboniq. et 0,094 eau.

Le sel contient donc :

	I.	II.
Carbone........	15,612	15,331
Azote..........	27,120	26,610
Hydrogène......	1,402	1,402
Oxide d'argent...	45,700	46,100
Oxigène........	10,166	10,557
	100,000	100,000

Il en résulte la composition théorique suivante :

6 at.	C...... =	458,622	15,54
9	N...... =	796,662	27,01
7	H...... =	43,679	1,47
2	O...... =	200,000	10,17
1	$Ag\,O$... =	1451,600	45,81
		2950,563	100,00

Le poids atomique calculé d'après la première est 2952,5 ; d'après la seconde, 2928,1.

Le sel est hygroscopique à un haut degré ; on a eu soin de le chauffer chaque fois à 210°, avant la combustion. L'ammélide appartient donc, par sa nature, aux corps acides, et sa formule rationnelle serait :

$$C^6 N^9 H^7 O^2 + H^2 O.$$

Lorsqu'on dissout le sel d'argent bien sec dans de l'acide nitrique concentré et pur, on obtient une quantité correspondante de cristaux incolores et transparens, sous forme de feuillets et de tablettes minces : ce sont les mêmes que ceux qui se forment dans la préparation de l'ammélidate d'oxide d'argent, avant de précipiter par

ıoniaque. Délayés dans l'eau, ces cristaux devien-
ıpaques, se dissolvent en majeure partie et laissent
nmélide en flocons blancs. Chauffés dans un tube,
;agent d'abord beaucoup d'acide nitreux, ensuite
:ide cyanique, et laissent enfin de l'argent métalli-
L'analyse fait voir que ces cristaux n'étaient pas
ombinaison pure, mais qu'ils contenaient en partie
oduits de décomposition de ce sel d'argent.
ectivement, on obtient, en les faisant cristalliser à
:urs reprises, à la fin seulement, du nitrate et du
ırate d'argent.
ı098 gramm. ont donné 0,1933 d'argent métallique;
us, 0,8855 gramm. brûlés avec du deutoxide de
e ont donné 0,124 gramm. d'acide carbonique
167 d'eau.
sel contient donc :

Carbone.........	11,458
Azote...........	24,310
Hydrogène.......	1,555
Oxigène.........	33,287
Argent..........	37,900

: qui correspond à la composition suivante :

				Pour 100.
6 at.	*C*.......	=	458,622	12,250
11	*N*.......	=	973,698	26,030
9	*H*.......	=	56,158	1,501
9	*O*.......	=	900,000	34,050
1	*Ag*.....	=	1351,607	36,030
			3740,085	

Cette combinaison se compose donc de

$$\begin{cases} \text{1 at. ammélide} \ldots = C^6 + N^9 + H^7 + O^2 \\ \text{1 at. eau} \ldots\ldots\ldots = H^2 + O \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{1 at. acide nitrique} = N^2 \quad O^5 \\ \text{1 at. oxide d'argent} = Ag\,O \end{cases}$$

$$C^6 + N^{11} + H^9 + O^8 + Ag\,O$$

et peut être considérée comme un sel double, dans lequel les bases sont l'eau et l'oxide d'argent, et les acides l'acide nitrique et l'ammélide. La formule rationnelle est donc :

$$(C^6 N^9 H^7 O^2 + H^2 O) + (N^2 O^5 + Ag\ O).$$

Formation de l'acide cyanique par la mélamine et l'ammeline.

L'amméline traitée par les acides concentrés forme de l'ammélide ; chauffée jusqu'à l'ébullition avec l'acide nitrique étendu, de la même manière que l'ammélide, elle donne aussi lieu à la production de ce dernier corps, quoique moins aisément et seulement au bout d'un certain temps, et l'on obtient de l'acide cyanurique. Dans cette expérience, on obtient bientôt de l'ammoniaque dans la liqueur, mais ce ne fut qu'après avoir fait bouillir pendant quatorze heures que le tout s'était transformé en acide cyanurique. Un atome d'amméline perd un atome d'ammoniaque et s'empare d'un atome d'eau pour former de l'ammélide qui se convertit de la même manière en acide cyanurique.

$6C + 10N + 10H + 2O$ = 1 at. amméline.
moins $1N + 3H$ = 1 at. ammoniaque.

$6C + 9N + 7H + 2O$
plus $2H + O$ = 1 at. eau.

$6C + 9N + 9H + 3O$ = 1 at. ammélide.
moins $3N + 9H$ = 3 at. ammoniaque.

$6C + 6N + 3O$
plus $6H + 3O$ = 3 at. eau.

$6C + 6N + 6H + 6O$ = 2 at. acide cyanurique.

La mélamine, qu'on fait bouillir pendant 12 à 14 h. ans interruption, avec de l'acide nitrique étendu, donne : même résultat final, savoir : une cristallisation d'acide yanurique et une quantité considérable d'ammoniaque. lientôt après le commencement de l'opération, on trouve u'en neutralisant la liqueur par de l'ammoniaque, il se roduit un précipité : c'est de l'amméline qui se convertit n ammélide et acide cyanurique de la manière indiquée. a mélamine perd 2 atomes d'ammoniaque et s'empare l'un même nombre d'atomes d'eau pour constituer de 'amméline.

$6C + 12N + 12H$ = 1 at. mélamine.
moins $2N + 6H$ = 2 at. ammoniaque.

$6C + 10N + 6H$
plus $4H + 2O$ = 2 at. eau.

$6C + 10N + 10H + 2O$ = 1 at. amméline.
moins $1N + 3H$ = 1 at. ammoniaque.

$6C + 9N + 7H + 2O$

$$\text{plus} \qquad 2H + O$$

$$6C + 9N + 9H + 3O = \text{1 at. ammélide.}$$

$$\text{moins } 3N + 9H = \text{3 at. ammoniaque.}$$

$$6C + 6N + 3O$$

$$\text{plus } 6H + 3O = \text{3 at. eau.}$$

$$6C + 6N + 6H + 6O = \text{2 at. acide cyanurique.}$$

On voit que chaque fois 1 atome d'ammoniaque est remplacé par 1 atome d'eau.

Sur l'Acide Oxalhydrique de M. Guérin-Varry;

PAR M. O. L. ERDMANN.

(Annalen der Pharmacie, t. XXI, p. 1.)

L'acide non cristallisable, qui se forme, outre l'acide oxalique, par l'action de l'acide nitrique sur le sucre, la gomme, l'amidon et plusieurs autres substances végétales, a déjà été l'objet de différentes recherches. Scheele, à qui nous en devons la découverte, le prit pour de l'acide malique. Cependant, des expériences postérieures ont fait voir qu'il diffère en plusieurs points de l'acide malique pur qu'on a examiné plus tard. C'est M. Vogel (1), qui le premier en signala les propriétés

(1) Gilbert's Annal., LXI, p. 238.

particulières, sans déterminer pourtant si peut-être ses réactions anormales, par rapport à l'acide malique véritable, n'étaient pas dues à un mélange de substances étrangères. Quelques années après, M. Doebereiner (1) déclara positivement que cet acide malique artificiel était un acide particulier, auquel il donna le nom d'*acide saccharique*. M. Berzélius (2) aussi partagea son opinion en ce que cet acide n'était pas de l'acide malique. Plus tard, M. Trommsdorff (3) entreprit des recherches plus spéciales sur ce sujet et constata la non-identité de l'acide malique artificiel avec l'acide naturel. Toutefois, il paraît que ce chimiste n'a pas travaillé avec de l'acide parfaitement pur, car il ne réussit jamais à l'obtenir à l'état incolore. Cette circonstance valut à cet acide le nom d'*acide saccharique coloré*, que M. Trommsdorff proposa de lui donner. Il n'a point étudié sa composition. Enfin M. Guérin-Varry publia un mémoire (4) sur la composition et les propriétés de l'acide malique artificiel. Il le trouva composé de 4 atomes de carbone, 6 atomes d'hydrogène, et 6 atomes d'oxigène; et ces nombres équivalant justement à 2 atomes d'acide oxalique et 6 atomes d'hydrogène, il le nomma *acide oxalhydrique*. Il sembla d'abord que le travail de M. Guérin allait éclairer tout-à-fait cet objet; mais malheureusement, il manque de la circonspection néces-

(1) Zur pneumatischen Chemie, t. II, p. 34.

(2) Traité de Chimie, Ed. allem. (1825), t. I, 2ᵉ part., p. 574, et 3ᵉ édit., t. II, p. 152.

(3) Trommsd. Neues Journal 20, II, p. 1, et de là, Fechners Repert. d. neuen Entd. i. d. organ. Chem., t. II, p. 112.

(4) Annales de Chimie et Physique, t. LII, p. 318.

saire, et M. Guérin ne s'est pas même aperçu que la préparation de son acide se trouve en contradiction avec les propriétés qu'il lui attribue. Car, d'un côté, la préparation de cet acide est basée sur la solubilité dans l'eau de son sel de chaux, tandis que de l'autre ce sel est décrit plus tard comme y étant très peu soluble.

Un nouvel examen de cet objet ne me parut donc point superflu, et, en effet, je suis parvenu à quelques faits nouveaux et inattendus que je vais exposer immédiatement.

La marche assez compliquée de mes recherches ne me permet pas de les rapporter dans l'ordre dans lequel elles ont été faites. Encore quelque temps après que j'eus commencé mes expériences, j'étais tenté de partager l'opinion de Donovan, d'après laquelle on doit obtenir des produits différens, suivant le différent degré de l'action de l'acide nitrique sur le sucre et la gomme ; car il m'était impossible d'obtenir toujours le même produit, dans des préparations réitérées d'acide saccharique, même en employant les mêmes matériaux. Cependant, je pus enfin me convaincre que l'acide produit par un traitement déterminé était toujours le même, mais que durant ce long intervalle que nécessite sa purification, de même que plus tard, dans le cours des expériences, cet acide éprouve une transformation spontanée. Il se convertit en un acide qui est isomérique avec lui et dont les réactions diffèrent de celles de l'acide primitif.

Cette circonstance, dont la vérification n'a pas été sans difficultés, et dont l'omission a exercé une influence défavorable sur le travail de M. Guérin, a dû être mentionnée préalablement pour rendre intelligible le procédé que

j'employai pour préparer cet acide. A cet effet, je me servis en partie des résidus de la préparation de l'acide oxalique au moyen du sucre, que j'avais justement à ma disposition; en partie, je fis digérer du sucre ou de la gomme, selon le procédé ancien, avec un poids égal d'acide nitrique, étendu environ de la moitié de son poids d'eau, jusqu'à ce que le dégagement violent de gaz eût cessé. La liqueur acide fut étendue d'eau et neutralisée par de l'ammoniaque ou par du carbonate de chaux avec addition d'un peu d'ammoniaque. Ensuite j'y ajoutai du chlorure de calcium ou du nitrate de chaux en excès, pour séparer tout l'acide oxalique. Le liquide filtré, séparé de l'oxalate de chaux, doit contenir un peu d'ammoniaque en excès. Je le précipitai aussitôt par du sel de Saturne ou bien, d'après la méthode de Scheele, j'y versai d'abord de l'alcool qui sépara du saccharate de chaux. Ce dernier fut dissous dans l'eau et la solution précipitée ensuite par du sel de Saturne. Il faut chercher toutefois à obtenir un sel de plomb le plus basique possible. Le procédé de Scheele est préférable, quoiqu'il soit plus dispendieux : car il donne, surtout en l'employant pour la gomme, un acide qui est plus facile à purifier que celui qu'on prépare autrement. Lorsqu'on fait digérer le saccharate de chaux, précipité par l'alcool avec du carbonate d'ammoniaque, au lieu de le dissoudre immédiatement dans l'eau, on rend la purification de l'acide encore plus aisée. On obtient alors un précipité grenu de carbonate de chaux, bruni par des substances organiques et une solution peu colorée de saccharate d'ammoniaque qui donne, avec le sel de saturne, un sel presque blanc.

On lave le sel de plomb obtenu d'une manière ou de l'autre avec le plus grand soin : ce qui peut se faire aisément, si le précipité contient du sel basique. Un sel de plomb, précipité d'une liqueur acide, ne saurait être lavé sans entraîner dans la dissolution une grande partie du précipité. Le précipité lavé est délayé dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On fait digérer pendant quelque temps la liqueur acide ainsi obtenue avec le précipité pour chasser l'hydrogène sulfuré en excès. Suivant son degré de concentration, elle est plus ou moins jaune, et par l'évaporation et plus encore en la saturant d'ammoniaque, elle acquiert une couleur brune. Lorsqu'on continue à évaporer la solution brunie par l'ammoniaque, elle dépose une substance brune semblable à l'apothème des extraits, sous forme de pellicules et de flocons : je ne l'ai point examinée. Il n'est guère possible de séparer la matière colorante par la digestion avec du charbon animal; je ne parvins à purifier parfaitement mon acide qu'en mettant à profit l'action décolorante du sulfure de plomb, dont M. Liebig a déjà signalé la supériorité. A cet effet, on sursature l'acide obtenu par de l'ammoniaque, on y ajoute de nouveau une solution de sel de Saturne et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. On répète cette opération jusqu'à ce que la solution obtenue de l'acide soit non seulement tout-à-fait incolore, mais aussi jusqu'à ce qu'elle ne brunisse plus par l'échauffement ou quand on la sature d'ammoniaque et que, par l'évaporation dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle se dessèche en un sirop incolore et enfin en une masse gommeuse, cassante, d'une teinte tout au plus jaunâtre. En em-

ployant 2 livres de sucre, il m'a fallu répéter six fois la précipitation avec le sel de Saturne et la décomposition par l'hydrogène sulfuré. Quand on est enfin parvenu à séparer la matière colorante, on trouve qu'en saturant l'acide par de l'ammoniaque et du chlorure de calcium, il se produit un précipité blanc, qui se dissout très peu dans l'eau. La quantité de ce précipité est toujours d'autant plus considérable que la durée des opérations réitérées de la purification est plus grande. Il faut, pour cette raison, saturer de nouveau la solution de l'acide par de l'ammoniaque, et puis la précipiter par du chlorure de calcium, ou, ce qui vaut mieux, par du nitrate de chaux; ensuite on précipite le liquide, filtré et séparé du sel de chaux insoluble, par du sel de Saturne, on décompose le précipité par de l'hydrogène sulfuré et on évapore l'acide obtenu. Si on a soin de terminer cette opération aussi vite que possible, on obtient un acide qui donne un sel de chaux très soluble dans l'eau et dont par conséquent la solution aqueuse étendue n'est point précipitée par le chlorure de calcium et l'ammoniaque. En cas qu'il contînt encore des traces de chaux, on l'en purifie en le dissolvant dans l'alcool.

Après m'être convaincu, par quelques expériences, que l'acide préparé par les procédés ci-indiqués, ne pouvait être de l'acide malique, je le soumis à l'analyse, espérant ainsi contrôler sa pureté par la coïncidence de sa composition avec une formule très simple. A cet effet, j'employai deux sels de plomb qui, comme nous le verrons plus tard, se trouvaient être des mélanges de divers de-

grés de saturation, dont néanmoins l'un ne s'écarta que fort peu de la composition d'un sel neutre.

a) 0,845 gramm. de l'un de ces sels, obtenu en versant goutte à goutte du nitrate de plomb dans du saccharate d'ammoniaque, et séché dans le bain de sable, sur de l'acide sulfurique dans le vide, furent brûlés dans une petite capsule de porcelaine et donnèrent un résidu de 0,509 gramm. Ce dernier, traité par de l'acide acétique, laissa 0,246 gramm. de plomb, correspondant à 0,019 gramm. d'oxigène. Le sel contenait donc 62,485 pour 0/0 d'oxide de plomb.

b) 0,362 gramm. de l'autre sel, préparé à la température de l'eau bouillante et séché ensuite dans l'appareil de Liebig disposé dans une solution concentrée de sel marin, fournirent 0,225 gram. de résidu avec 0,045 gramm. de plomb; ce sel contenait donc 63,121 pour 0/0 d'oxide de plomb.

1) 0,960 gramm. du sel = 0,360 gramm. d'acide, donnèrent par la combustion avec du deutoxide de cuivre, suivant la méthode de M. Liebig (1).

Eau.............	0,105	= 0,0116	*H*
Acide carbonique..	0,475	= 0,1312	*C*

2) 1,006 gr. du sel *b* = 0,370 gr. acide ont donné:

Eau.............	0,112	= 0,0124	*H*
Acide carbonique..	0,498	= 0,1356	*C*

---

(1) Au lieu de rapporter tous les détails de mes analyses, je fais observer que j'employai la méthode de M. Liebig, exactement comme ce savant distingué s'en sert lui-même, sans avoir égard aux modifi-

Ainsi en cent :

	I.	II.
C	36,343	36,648
H	3,213	3,351
O	60,444	60,001
	100,000	100,000

Ces nombres répondent presque exactement à la formule $C^4 H^4 O^5$; l'acide contiendrait donc en 100 parties

C	36,8
H	3,0
O	60,1

Or, ceci étant la composition de l'acide tartrique, il s'ensuit que l'acide saccharique est isomérique avec lui. Toutefois, le nombre des combinaisons déjà connues, composées d'après la formule de l'acide tartrique, n'est pas augmenté par l'acide saccharique; car lorsqu'on abandonne à elle-même une solution aqueuse d'acide saccharique, pendant quelque temps, elle se convertit peu à peu en acide tartrique véritable, sans que l'on puisse remarquer d'autre action accessoire. Ceci arrive encore plus rapidement, quand on ajoute une base à la solution. Par exemple, par une addition de potasse à l'acide saccharique, de manière que ce dernier reste en excès, la liqueur, d'abord claire, dépose, au bout de quelques jours, des cristaux de tartre. Lorsqu'on essaie de préparer l'acide, suivant la méthode de M. Guérin, en saturant

cations que quelques uns lui font subir. Tous les précipités ont été séchés dans l'appareil de Liebig, dans une solution bouillante de sel marin; ou dans un bain-marie, ou de l'acide sulfurique dans le vide.

l'acide, déjà tant soit peu pur, par de l'ammoniaque, et en se servant ensuite du sel d'ammoniaque cristallisé, on obtient tout simplement de l'acide tartrique ordinaire; car le bioxalhydrate d'ammoniaque, décrit par M. Guérin, et que j'ai obtenu en quantité assez considérable, n'est rien autre chose que du bitartrate d'ammoniaque ordinaire.

On sait qu'en faisant fondre avec précaution l'acide tartrique cristallisé, on obtient un acide d'un aspect gommeux, qui manifeste d'autres propriétés que l'acide tartrique. M. Braconnot (1) a récemment dirigé notre attention vers cet acide, et il le prend pour une modification isomérique de l'acide tartrique, sans toutefois appuyer son opinion par l'analyse. De même que l'acide saccharique, et dans les mêmes circonstances, cet acide tartrique fondu se transforme en acide tartrique ordinaire. J'avais donc tout lieu de présumer que ces deux acides étaient identiques. Pour vérifier cette présomption, j'entrepris d'abord l'analyse de l'acide tartrique fondu, afin d'apprendre s'il était effectivement isomérique avec l'acide tartrique, ou bien, comme le suppose M. Berzélius, s'il ne se transformait pas plutôt en acide tartrique, en s'emparant des parties constituantes de l'eau.

Pour faire l'analyse, je me servis du sel de plomb, comme dans le cas précédent, et j'obtins le résultat suivant :

1) 1,165 gram. d'un sel de plomb, contenant 35,522 pour 0/0 d'acide (2) = 0,414 gramm. d'acide, ont donné :

Acide carbonique...	0,548 =	0,1514 *C*
Eau	0,110 =	0,0122 *H*

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. XLVIII, p. 299.

(2) 1,228 gr. ont laissé après la combustion un résidu de 0,780 gr.

2) 1,430 gr. d'un autre sel de plomb avec 39,875 pour 100 = 0,570 gr. d'acide ont donné (1) :

Acide carbonique...	0,745	= 0,2068	*C*
Eau	0,170	= 0,2068	*H*

100 parties de l'acide contiennent donc :

	I.	II.
C........	36,570	36,284
H.......	2,948	3,298
O........	60,482	60,418
	100,000	100,000

La composition de l'acide tartrique fondu est par conséquent, dans le sel de plomb, égale à celle de l'acide tartrique et de l'acide saccharique.

Or, toutes les propriétés du dernier font voir en même temps qu'il est parfaitement identique avec l'acide tartrique fondu. Les noms d'*acide saccharique* et d'*acide oxalhydrique* doivent donc être rejetés. Pour la modification amorphe de l'acide tartrique (acide saccharique et acide tartrique fondu), je propose le nom d'*acide métatartrique*, celui de *paratartrique* ayant déjà été donné à l'acide racémique.

La comparaison des propriétés de l'acide métatartrique, préparé du sucre ou de la gomme, avec celles de l'acide obtenu en faisant fondre l'acide tartrique cristal-

---

contenant 0,542 gr. de plomb (équivalant à 0,0418 oxigène) = 64,478 pour 100 d'oxide de plomb.

(1) 1,119 gr. ont donné un résidu de 0,636 gr. avec 0,474 gr. de plomb (correspondant à 0,6728 oxigène) = 60,125 pour 100 d'oxide de plomb

lisé, démontre la parfaite identité de ces deux corps. Lorsqu'on fait fondre l'acide tartrique cristallisé à une température très basse, par exemple à 120°, pour éviter la formation des produits de décomposition, il se transforme en un sirop limpide, en se boursoufflant légèrement, et en laissant dégager un peu d'eau. La partie non fondue devient opaque et d'un blanc de lait, et finalement le tout devient liquide. La conversion en acide métatartrique est achevée, si une goutte de l'acide fondu versée sur un corps froid, se prend en une masse parfaitement transparente, d'un aspect vitreux; tant qu'elle devient terne et cristalline, elle contient encore de l'acide tartrique non transformé. Si l'on a soin de remplacer l'eau qui se dégage par la fusion, on peut conserver l'acide en fusion pendant très long-temps, sans qu'il éprouve d'altération notable. Il m'a semblé seulement que l'acide exposé pendant long-temps à une température plus élevée, et dissous ensuite dans l'eau, exigeait plus de temps pour se transformer en acide tartrique. L'acide fondu à la température la plus basse possible se dissout très facilement dans l'eau; mais si l'on entretient la chaleur pendant long-temps, et qu'on l'élève jusqu'à ce que l'acide commence à se décomposer, ce dernier devient gélatineux quand on le délaie dans l'eau, et il exige plus de temps pour se dissoudre complétement. Lorsqu'on abandonne à l'air l'acide tartrique fondu, il attire l'humidité et se liquéfie en partie en un sirop visqueux, tandis que le reste devient terne et cristallin, et finalement le tout se reconvertit en acide tartrique cristallin. La solution aqueuse concentrée éprouve une altération analogue, lorsqu'on l'abandonne à l'évaporation dans une

oche sur de l'acide sulfurique. Au bout de quelques urs, la liqueur tant soit peu épaisse dépose des cristaux acide tartrique ; et enfin le tout se transforme en une asse cristalline et visqueuse qui ne semble renfermer ie peu d'acide métatartrique. Lorsqu'on mêle la solu-on que l'on fait évaporer dans le *dessiccateur* avec un ;u d'acide sulfurique, elle cristallise plus facilement et convertit plus rapidement et tout-à-fait en acide tar-ique cristallin (1).

L'acide saccharique évaporé dans le vide sur de l'acide lfurique présente un sirop incolore qui, par une dessic-tion continue dans le vide, se change en une masse ımmeuse et cassante, incolore ou légèrement colorée en une ; cette dernière, exposée à l'air ou dissoute dans ;au se comporte absolument comme l'acide tartrique ndu. Seulement sa transformation en acide tartrique ige toujours plus de temps qu'il ne faut pour l'acide éparé par fusion. Cette différence me paraît être sans cune conséquence ; car, comme nous l'avons déjà indi-ıé, le temps durant lequel on conserve l'acide tartrique fusion exerce aussi une certaine influence sur le temps cessaire à sa retransformation en acide tartrique. Les istaux d'acide oxalhydrique, décrits par M. Guérin, ne ;uvent être autre chose que des cristaux d'acide tartrique.

---

(1) Cet effet doit être attribué, ce me semble, à l'influence favora-; de l'acide sulfurique sur la cristallisation de l'acide tartrique, et qui paraît être inhérent à l'acide sulfurique. L'acide nitrique ne produit pas, comme on peut déjà le supposer; les résidus très acides la préparation d'acide oxalique abandonnés pendant plusieurs an-es contenant encore beaucoup d'acide métatartrique non trans-rmé.

L'eau de chaux et de baryte en excès donnent avec les deux modifications de l'acide métatartrique instantanément des précipités blancs qui, par une addition d'eau, disparaissent aisément et se dissolvent également avec facilité dans un excès d'acide.

Les sels de chaux et de baryte ne sont point précipités par l'acide métatartrique libre.

Au contraire, le métartrate neutre de soude, de même que le métartrate d'ammoniaque, tant celui que l'on prépare au moyen d'acide saccharique que celui que fournit l'acide tartrique fondu, donne, avec une solution concentrée de chlorure de calcium ou de baryum, un précipité blanc très soluble dans l'eau. Si les solutions sont trop étendues, il ne se manifeste d'abord pas de précipité.

La différente solubilité du tartrate et du métartrate de chaux fournit une occasion très favorable pour observer la transformation successive de l'acide métatartrique en acide tartrique. Elle présente en même temps un moyen très commode pour distinguer et séparer ces deux acides. Car lorsqu'on ajoute à une solution d'acide métatartrique un excès d'ammoniaque, et ensuite du chlorure de calcium, jusqu'à ce que le précipité ne s'augmente plus, et qu'on dissout ce dernier dans très peu d'eau, et qu'enfin on abandonne à elle-même la liqueur claire dans un flacon bouché, on voit peu à peu la liqueur se troubler et déposer une grande quantité d'un précipité blanc, qui n'est rien autre que du tartrate de chaux ordinaire. Lorsqu'on emploie de l'acide tartrique fondu, cette réaction est terminée au bout de quelques heures : l'acide saccharique exige à cet effet un ou deux jours. Quand on dissout le précipité obtenu au moyen

du chlorure de calcium, dans une solution d'un métatartrate alcalin dans de l'acide nitrique, l'ammoniaque ne peut le reproduire, mais bien la potasse.

L'acide métatartrique libre, de même que ses sels solubles, donnent, avec le nitrate et l'acétate de plomb, des précipités blancs, insolubles dans l'eau froide, qui se dissolvent parfaitement dans l'acide métatartrique libre et dans tous les autres acides, ainsi que dans l'ammoniaque. Dans l'eau bouillante, ces précipités sont les uns entièrement insolubles, les autres très peu solubles; par le refroidissement de la solution, ils s'en séparent, dans le dernier cas, en flocons qui n'ont aucune apparence cristalline. On parlera plus loin de ces précipités dont les propriétés et la composition diffèrent suivant les circonstances.

Le nitrate d'argent ne précipite point l'acide métatartrique libre. Par l'ébullition de la liqueur, elle devient foncée et il se sépare de l'argent métallique. Le métatartrate neutre de potasse ou d'ammoniaque donne, avec le nitrate d'argent à froid, un précipité blanc presque gélatineux, qui se décompose par le lavage à l'eau de manière que cette dernière se charge d'un sel d'argent soluble. Lorsqu'on fait bouillir le précipité avec le liquide, l'argent se réduit instantanément, et il s'attache contre les parois du verre, sous forme d'une pellicule éclatante. La réduction peut s'observer le plus aisément lorsqu'on fait bouillir une solution de nitrate d'argent avec l'acide auquel on ajoute préalablement un excès de potasse. Dans cette décomposition il se dégage de l'acide carbonique que l'eau de chaux absorbe parfaitement. Afin d'examiner l'altération qu'éprouve l'acide lui-même par cette réduction, je fis bouillir de l'acide métatartrique, pré-

paré du sucre, avec de l'oxide d'argent fraîchement précipité et lavé, et de la potasse. Je continuai l'ébullition en ajoutant toujours de nouvelles quantités d'oxide, jusqu'à ce que la dernière dose restât intacte. La liqueur filtrée manifesta toutes les réactions de l'acide oxalique; elle donna avec la chaux un précipité blanc insoluble dans l'eau et l'acide acétique étendu, et même très peu soluble dans l'acide sulfurique étendu, elle réduisit le chlorure d'or et ainsi de suite. Pour m'en assurer encore davantage, je préparai son sel de plomb.

1,448 gramm. de sel brûlés, ont donné 1,098 gram. d'oxide de plomb = 75,1, ce qui coïncide avec la composition de l'oxalate de plomb (1).

L'acide métatartrique réduit facilement le chlorure d'or. Les métatartrates alcalins neutres ne donnent pas de précipité avec le sulfate de cuivre. Mais au bout de quelque temps, la liqueur se trouble et dépose du tartrate de cuivre. Lorsqu'on ajoute de l'acide métatartrique libre et pur à la solution de sulfate de cuivre, il ne se forme également pas de précipité, et par une addition d'ammoniaque en excès, de manière à produire une solution d'une couleur bleue foncée, que l'on décompose avec de la potasse, il ne se forme pas de précipité non plus, pas même en faisant bouillir.

Cette réaction peut servir de preuve pour la pureté de l'acide métatartrique, préparé du sucre ou de la gomme; car si ce dernier contient encore de la matière colorante,

(1) L'acide tartrique se conduit d'une manière analogue avec l'oxide d'argent, tandis que l'acide malique ne décompose ce dernier que difficilement.

il produit dans le sel de cuivre, traité dè la manière ci-dessus indiquée, par l'ébullition, un précipité brun de protoxide de cuivre et de cuivre réduit.

La potasse ne produit d'abord pas de précipité dans l'acide métatartrique. Mais au bout d'un certain temps, on voit se séparer un précipité grenu de tartre. Enfin si on traite l'acide concentré par une quantité correspondante de potasse, le tout se prend en une masse cristalline et grenue de tartre. L'acide préparé du sucre, exige un peu plus de temps pour produire cet effet, et l'action n'est terminée ordinairement qu'au bout de 24 à 36 heures. L'acide tartrique fondu le produit d'autant plus rapidement qu'on l'a conservé plus long-temps en fusion, à une température très basse. Mais la transformation du métatartrate de potasse en tartrate, de même que celle du métartrate de chaux dissous, s'opère toujours plus rapidement que celle de l'acide métatartrique pur dissous dans l'eau, en acide tartrique. Il semble donc que l'influence des alcalis, à accélérer cette transformation, doit être attribuée à la tendance des tartrates à cristalliser et à se séparer sous forme solide.

Finalement, je dois rendre compte des expériences que j'ai faites pour déterminer la capacité de saturation de l'acide métatartrique. Le sel d'argent ne pouvant être employé à cause de la facilité avec laquelle il se décompose, je me suis servi à cet effet du sel de plomb. La plupart des expériences ont été faites avec de l'acide tartrique fondu, mais en grande partie aussi avec l'acide retiré du sucre, pour me convaincre qu'il n'existait également pas de différence dans les proportions de combinaison.

L'acide métatartrique n'aime pas à former un sel neu-

tre avec l'oxide de plomb. Lorsqu'on ajoute, par exemple, du sel de Saturne ou du nitrate de plomb à de l'acide métatartrique libre ou à du métatartrate neutre d'ammoniaque, on obtient toujours un mélange de plusieurs sels dont la composition varie suivant qu'on a employé de l'acide libre ou un sel, et même suivant la quantité du sel employé. Ces sels paraissent se décomposer en partie, pendant le lavage, les eaux renfermant toujours du plomb, même après des lavages continués pendant plusieurs semaines, tandis que d'autres sels n'en contenaient pas.

Pour ne pas fatiguer le lecteur par l'énumération d'une infinité d'expériences sans résultat, je me contente de citer la composition de quelques uns des précipités obtenus. Une solution d'acide métatartrique, préparée du sucre, neutralisée imparfaitement par de l'ammoniaque et précipitée par du nitrate de plomb, de manière toutefois à ne pas décomposer entièrement le sel d'ammoniaque, a donné des précipités contenant 58,8 à 59,97 p. 100 d'oxide de plomb, ce qui fait en terme moyen de six expériences, 59,51 pour 100. C'est d'après la composition d'un pareil sel que M. Guérin semble avoir calculé le poids atomique de son acide oxalhydrique. Tous ces précipités n'ont pu être lavés parfaitement. Lorsque le précipité fut obtenu à la température de l'ébullition, le sel donna une quantité plus considérable d'oxide de plomb, variant depuis 61,15 à 61,88 pour 100, s'élevant même dans une expérience jusqu'à 62,485. Ces nombres se rapprochent beaucoup de la composition d'un sel neutre. L'acide métatartrique, préparé de l'acide tartrique, et saturé incomplétement, donna des précipités renfermant

ι 64 pour 100 de base. Une solution d'acide métatar-
ue, préparé de la gomme, neutralisée exactement et
cipitée par du nitrate de plomb, produisit des précipi-
qui se laissèrent laver très bien et contenaient 64,8
7,97 pour 100 d'oxide de plomb.

Au contraire, l'acide métatartrique libre, préparé de
:lque manière que ce fût, donna toujours des précipités
ntenant moins d'oxide de plomb, savoir : de 55,0
7,160 pour cent. J'ai même obtenu une fois un sel
c 48 pour 100 de base. Une solution alcoolique d'acide
tatartrique, précipitée par une solution également al-
lique de sel de saturne, a donné un sel avec 57,8 p. 100
base. Il est aisé de voir que ces phénomènes rappel-
t l'existence des combinaisons acides et basiques de
:ide métatartrique. Après un certain nombre d'essais
ructueux, je crus enfin avoir trouvé la voie pour isoler
combinaisons dans la manière dont se comportent les
s obtenus avec l'eau bouillante.

Lorsqu'on précipite de l'acide métatartrique libre ou
métatartrate alcalin acide par du sel de Saturne, et
'on fait bouillir la solution avec le précipité, ce der-
er se fond en une masse d'un aspect résineux. Par une
ullition continue dans l'eau, elle devient de plus en
us moins fusible, ensuite dure et finalement elle se ré-
iit en une poudre infusible. Cette poudre renferme,
après plusieurs expériences, 60,6 à 62 pour 100 de
ise, tandis que le précipité primitif en avait contenu
ne quantité moindre. La liqueur séparée de la poudre
ır filtration, dépose, par le refroidissement, une poudre
anche renfermant 57,274 pour 100 de base. Cette der-
ière ne pouvait être qu'un mélange d'un sel acide avec

un sel neutre, lequel s'était peut-être dissous dans l'acide acétique devenu libre.

Le résidu pulvérulent, réduit en poudre très fine, fut lavé à plusieurs reprises à l'eau, jusqu'à ce que cette dernière n'en retirât plus rien. Examiné de nouveau, il se trouva être en effet un sel neutre de la même composition que le tartrate neutre d'oxide de plomb. Diverses analyses ont donné 62,52 à 62,64 pour 100 d'oxide de plomb; d'où il paraît résulter que le poids atomique de l'acide métatartrique est effectivement égal à celui de l'acide tartrique.

Si, au lieu d'employer de l'acide métatartrique libre, on prend du métatartrate d'ammoniaque ou de soude, et qu'on précipite ce sel par du sel de Saturne, le précipité ne se fond pas quand on fait bouillir, parce qu'il contient moins de sel acide qui provoque la fusion. Si le précipité contient moins de base que le tartrate neutre de plomb, il laisse par l'ébullition un sel neutre, mais le plus souvent un mélange de sel basique et de sel neutre, ou un sel contenant jusqu'à 64 pour 100 de base.

Pour préparer à l'état pur le sel que l'eau bouillante paraît extraire des précipités mélangés, j'ajoutai du sel de Saturne à l'acide métatartrique libre, jusqu'à ce que le précipité qui disparaît au commencement restât constant; ensuite j'y versai encore plus d'acide métatartrique, pour redissoudre complétement le précipité. Ceci fait, j'ajoutai de l'alcool fort qui produisit un précipité blanc, que je lavai à l'alcool. Digéré avec de l'oxide de plomb et de l'eau, il ne perdit point d'eau. Ce précipité donna par la combustion 52,6 à 53 pour 100 d'oxide de

plomb : ce qui équivaut à 3 atomes d'acide pour 2 atomes d'oxide de plomb.

Les métatartrates alcalins solubles précipités par du sel de saturne ont produit quelquefois des précipités contenant plus d'oxide de plomb que le sel neutre. Pour préparer à l'état pur le sel basique que ces précipités paraissaient indiquer, je fis une dissolution ammoniacale de métatartrate de plomb neutre, ou bien des précipités mélangés, et je fis bouillir la solution dans un ballon. Il se sépara alors un précipité pulvérulent d'un sel basique qui, par la combustion, a donné 76,9 à 77,2 pour 100 d'oxide de plomb : ce qui correspond à 1 atome d'acide pour 2 atomes de base.

Ce sel basique est aussi insoluble dans l'eau que le sel neutre, tandis que le sel acide se dissout avec facilité dans l'eau bouillante.

Quelques expériences que j'ai faites avec de l'acide tartrique, pour produire des sels analogues, m'ont procuré en effet le sel basique correspondant ; par contre, la solution de tartrate de plomb, dans l'acide tartrique libre, traitée par l'alcool, ne produisit pas de précipité et ne déposa, par l'évaporation, qu'un sel neutre.

J'avais presque terminé mes recherches sur ce sujet, lorsque M. Liebig eut la bienveillance de me communiquer la nouvelle d'un travail de M. Frémy sur la capacité de saturation de l'acide métatartrique, dont les résultats ne s'accordent pas entièrement avec les miens. M. Frémy, dont les expériences ont été publiées dernièrement dans une notice succincte, a trouvé que l'acide tartrique, fondu à une chaleur douce, fournit constamment des sels acides avec 3 atomes d'acide pour 1 atome

de base. Il paraît donc avoir découvert un procédé de préparation qui vaut mieux que le mien. Il rapporte que ces sels se décomposent d'eux-mêmes en tartrates neutres et acide tartrique, sans mentionner toutefois ni les sels neutres ni les sels basiques. L'acide fondu plus fortement et jusqu'à ce qu'il soit insoluble, forme, d'après ce chimiste, des sels avec 3 atomes d'acide pour 1 atome de base. Je n'ai pas eu l'occasion de faire une expérience sur cette dernière circonstance, néanmoins la composition de 48 pour 100 de base, que j'ai reconnue dans un sel de plomb, semble indiquer l'existence d'une telle combinaison. En effet, l'acide préparé à cet usage avait été fondu plus fort qu'ordinairement.

L'assertion de M. Frémy, d'après laquelle les métatartrates acides (il ne dit pas de quelle base) se décomposent spontanément en tartrates et acide tartrique libre, rend très probable que le sel neutre que j'ai observé n'appartenait pas à l'acide métatartrique, mais à l'acide tartrique, si toutefois elle pouvait s'appliquer à toutes les bases. Conséquemment, j'ai décomposé les sels que j'avais préparés moi-même, au moyen de l'hydrogène sulfuré, et examiné l'acide à l'aide du chlorure de calcium et de l'ammoniaque. En effet, le sel neutre ne renferma que de l'acide tartrique; mais le sel acide, lavé à l'alcool et examiné de la même manière, quoiqu'ayant l'air de n'avoir subi aucune altération, ne contint également que de l'acide tartrique dans lequel l'acide métatartrique du sel s'était probablement transformé pendant la dessication. Quand on pense que l'acide tartrique n'est pas capable de former des sels correspondans à la formule $A^2 B^5$, et que nous avons ici un sel présentant cette composition

ıngère à l'acide tartrique, ce phénomène offre un in-
particulier. Il nous rappelle les formes extérieures
:ertains produits naturels, incompatibles avec leur
ıposition et appartenant aux substances d'où ces
ps se sont produits par transformation; par exemple,
formes de pyrite que montre le manganèse, etc.
ıtefois, cette circonstance exige une nouvelle révi-
ı, à moins que le détail des recherches de M. Frémy
la rende superflue.

---

r les Ethers de quelques Acides pyrogénés, et ur un nouvel Ether produit par l'Action du Chlore sur l'Ether pyromucique;

Par M. J. Malaguti,
imiste attaché à la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

: but que je me suis proposé, en cherchant à obtenir les :rs de quelques acides pyrogénés, n'a pas été de con- er les analyses de ces acides, car (à part l'habileté des nistes qui les ont faites) rien, jusqu'à présent, n'a é de quoi douter de leur exactitude. Mais comme les :rs des acides pyrogénés n'étaient pas encore connus, .e flattais de rencontrer dans leur étude quelques faits , réunis à des expériences qui me sont propres, ıtorisassent à considérer les acides pyrogénés d'une ière toute particulière.

Après avoir trouvé et étudié les éthers pyromucique, pyrocitrique et pyrotartrique, m'étant convaincu que ces corps ne m'aideraient pas à atteindre mon but principal, j'ai renoncé à en chercher de nouveaux, et je me suis décidé à publier l'étude que j'en ai faite, moins pour faire connaître trois nouveaux éthers composés que pour faire connaître l'action nette et tranchée du chlore sur un de ces trois éthers, l'éther pyromucique : action que je crois digne de l'attention des chimistes.

C'est donc dans la description de l'éther pyromucique que j'entrerai dans plusieurs détails, me limitant à une simple et pure indication pour les deux autres éthers qui n'offrent pas plus d'intérêt que n'en offrirait un autre sel formé d'un acide et d'une base connue.

On obtient les éthers pyrocitrique et pyrotartrique par le même procédé qui sert à la préparation de l'éther citrique : à cette différence près qu'il faut cohober quatre à cinq fois et remplacer l'acide sulfurique par l'acide hydrochlorique.

Ces deux éthers peuvent se distiller, mais une partie se décompose; la partie distillée est de l'éther très pur, dès qu'elle a été lavée.

Je crois utile et commode à la fois de réunir, dans un seul tableau comparatif, les propriétés de ces deux éthers: de cette manière, on concevra plus facilement les différences qui existent entre ces deux corps qui se ressemblent sous plusieurs rapports.

	Éther pyrocitrique.	*Éther pyrotartrique.*
nce.	liquide,	*id.*
. . . . . .	incolore et transparente,	*id.*
. . . . . .	amère, pénétrante,	*id.*
. . . . . .	faible de *calamus aromaticus*,	*id.*
. . . . . .	1,040 à + 18°,5 centigr.	1,016 à + 18°,5 cent.
é	en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; d'une manière à peine sensible dans l'eau,	*id.*
'ébullition .	à + 225°; pression, 75,8, mais il s'élève tout de suite, car une partie se décompose,	à + 218°; pression 75,8, mais il s'élève tout de suite, car une partie se décompose.
n.	neutre,	*id.*
abilité . . .	nulle en approchant une bougie allumée de l'éther à la température ordinaire, mais il y a flamme blanche et pure à une température élevée,	*id.*
le la potasse	formation de sel potassique et dégagement d'alcool,	*id.*
du gaz ammue.	nulle,	*id.*
les eaux de , baryte, ane et ni- 'argent. . .	précipité soluble dans l'acide nitrique,	point de précipité.
de l'acide e.	à froid, rien; à chaud, décomposition lente,	même effet, avec plus d'énergie.
de l'acide hlorique . .	nulle, ni à chaud, ni à froid,	à froid, dissolution sans décomposition; à + 80° environ, décomposition immédiate.
de l'acide que.	à froid, dissolution sans décomposition; à chaud, décomposition immédiate avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de charbon,	à froid, dissolution et décomposition lente; à chaud, décomposition immédiate avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de charbon.
du chlore, et iode. . .	nulle,	*id.*
de l'eau. . .	par un contact prolongé, décomposition en acide et en alcool,	*id.*

Les analyses suivantes confirmeront complétement la composition et le poids atomistique attribué par M. Dumas à l'acide pyrocitrique, ainsi que la composition et le poids atomistique attribués, par M. Pelouze à l'acide pyrotartrique.

0,336 gr. éther pyrocitrique ont donné :

Acide carbonique. 0,709 = carbone.. 58,34
Eau .... 0,230 = hydrogène 7,59

0,680 gr. ont donné :

Acide carbonique.. 1,440 = carbone.. 58,55
Eau .... 0,474 = hydrogène 7,73

D'où on tire pour moyenne :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone ...	58,44	= C^{18} ...	687,933	58,53	Acide pyrocitrique. Éther. $C^{10} H^{4} O^{3} + C^{8} H^{10} O$
Hydrogène..	7,66	= H^{14} ...	87,357	7,43	
Oxigène ...	33,90	= O^{4} ...	400,000	34,04	
	100,00		1175,290	100,00	

0,380 gr. éther pyrotartrique ont donné :

Acide carbonique.. 0,794 = carbone.. 57,77
Eau .... 0,302 = hydrogène 8,82

0,566 gr. ont donné :

Acide carbonique.. 1,169 = carbone.. 57,10
Eau............. 0,435 = hydrogène 8,53

D'où on tire pour moyenne :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone ...	57,43	= C^{18} ...	687,933	57,91	Acide pyrotartrique. Éther. $C^{10} H^{6} O^{3} + C^{8} H^{10} O$
Hydrogène..	8,67	= H^{16} ...	99,827	8,31	
Oxigène ...	33,90	= O^{4} ...	400,000	33,78	
	100,00		1187,760	100,00	

Ether pyromucique.

On prépare l'éther pyromucique en distillant la moitié lu volume et en cohobant quatre à cinq fois dix parties 'acide pyromucique, vingt d'alcool à 0,814 et 5 acide ıydrochlorique. A la dernière cohobation, on pousse la listillation jusqu'à ce qu'on remarque que le liquide qui listille commence à se colorer. On verse de l'eau sur le roduit de la distillation, il se précipite une matière huileuse qui, en peu de minutes, cristallise en lames et en rismes à base tantôt hexagone, tantôt octogone, et quelquefois carrée. On jette les cristaux sur un filtre, on les ave à l'eau froide et on les dessèche en les comprimant ntre des feuilles de papier brouillard. Pour les avoir lans leur plus grand éclat de pureté, il faut les distiller lusieurs fois, jusqu'à ce qu'ils ne laissent plus de traces le résidu dans la cornue; il faut, en outre, avoir la précaution d'enlever, par un moyen quelconque, la petite quantité de liquide qui se condense dans le col de la corue, avant que l'ébullition de la masse ait lieu.

Avec toutes ces précautions, on obtient l'éther pyromucique extrêmement pur et doué des caractères et propriétés suivantes :

Masse lamellaire à quatre, six et huit pans provenant l'un prisme à base rhomboïdale, incolore, transparente, lont le toucher est extrêmement gras; odeur forte qui appelle le benzoate de méthylène et quelque peu la aphtaline; une petite quantité, placée sur le bout de la angue, produit d'abord une sensation prononcée de froid, ensuite une saveur piquante, amère et fugace

comme celle de certaines huiles volatiles : enfin un arrière-goût agréable qui se confond entre l'anis et le camphre ; densité spécifique = 1,297 à + 20, point de fusion = + 34 ; ébullition ; entre + 208 et 210, la pression atmosphérique étant $0^m75,6$; à la distillation point de résidu ni d'altération sensible, solubilité en toutes proportions dans l'alcool et l'éther et solubilité à peine sensible dans l'eau ; aucune réaction sur les couleurs végétales ; à la température ordinaire, l'approche d'une bougie allumée ne l'enflamme pas. La potasse et la soude exercent sur l'éther pyromucique la même action qu'elles exercent sur les autres éthers composés. Le gaz ammoniaque sec n'a aucune action. Les eaux de chaux, baryte et strontiane produisent dans la dissolution alcoolique d'éther pyromucique un précipité qui disparaît en ajoutant quelques gouttes d'eau. L'acide nitrique froid commence par rendre liquide l'éther pyromucique, ensuite il le dissout et le décompose. Les acides sulfurique et hydrochlorique le dissolvent à froid sans le décomposer. Si l'on fait intervenir la chaleur, ces deux acides opèrent la décomposition de l'éther. Enfin l'éther pyromucique préparé depuis quelque temps, s'altère, devient un peu coloré et laisse un résidu par la distillation. C'est à cause de cette facilité à s'altérer qu'il faut s'assurer, par une ou plusieurs distillations, de la pureté de la matière, avant de la soumettre à quelque expérience : sans cette précaution indispensable, on ne peut pas compter sur les résultats.

La composition que j'ai trouvée par l'expérience à l'éther pyromucique prouve l'exactitude de l'analyse de l'acide pyromucique, faite, il y a quelques années, par

[redacted]

M. Pelouze, et l'exactitude du poids atomistique attribué plus récemment à cet acide par M. Boussingault.

Matière, 0,423.

I. Acide carbonique... 0,922 = carbone.... 60,26
Eau.............. 0,225 = hydrogène.. 5,90

Matière, 0,512.

II. Acide carbonique.. 1,111 = carbone.... 60,00
Eau.............. 0,269 = hydrogène.. 5,83

D'où on tire la moyenne :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone ...	60,26	$= C^{28}$ ..	1070,118	60,45	Acide pyromucique. Éther. $C^{20} H^6 O^5 + C^8 H^{10} O$
Hydrogène..	5,86	$= H^{16}$ ..	99,836	5,64	
Oxigène ...	33,88	$= O^6$ ..	600,000	33,91	
	100,00		1769,954	100,00	

J'ai profité de la parfaite volatilité de l'éther pyromucique pour prendre la densité de sa vapeur, d'après la méthode de M. Dumas. Voici les données :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air........ 0,473
Température de la vapeur..... + 230°
Pression atmosphérique....... 0m,765
Température de l'air.......... + 19°
Capacité du ballon............ 212 c. cub.

Ainsi on déduit, pour le poids de 1,000 c. c. de vapeur à 0° et à la pression de 0m760 = 6,312 gr.; et pour la densité de sa vapeur, 4,859. Par le calcul, on trouve

28 vol.	carbone	11,799
16	hydrogène ...	1,100
6	oxigène......	6,615

$$\frac{19{,}514}{4} = 4{,}878$$

La molécule de l'éther pyromucique ressemble donc à la molécule de la plus grande partie des autres éthers composés, laquelle représente d'ordinaire quatre volumes de vapeur.

Action du chlore sur l'éther pyromucique.

Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore lavé et sec dans le fond d'une éprouvette contenant de l'éther pyromucique pur, on remarque que l'éther fond, s'échauffe notablement, jaunit à mesure que l'action du chlore se prolonge, et rien ne se dégage que l'excès du chlore, pourvu que l'éther soit bien pur et le chlore bien sec : sans cette condition, il y aura un dégagement très faible d'acide hydrochlorique. On continue à faire traverser le liquide par un courant de chlore, jusqu'à ce que toute élévation de température soit disparue et que la température du liquide soit devenue constante. On remplace le courant de chlore par un courant d'air sec, jusqu'à décoloration du liquide qui doit être gardé dans le vide ou dans des flacons parfaitement pleins et bien bouchés. Si on compare le poids de l'éther pyromucique, soumis à l'expérience, avec celui du produit obtenu, on trouvera qu'il est augmenté du double.

Ce liquide, que je nommerai *éther chloropyromucique*, est doué d'une transparence parfaite, d'une consistance sirupeuse, d'une odeur forte et agréable de calicantus, d'une saveur amère, lente à se développer, mais intense et persévérante; sa pesanteur spécifique à +19,5 est = 1,496; il n'a pas de réaction sur les couleurs végétales; il n'est point volatil; si on veut le distiller, il dégage une quantité considérable d'acide hydrochlorique, la masse noircit, s'épaissit, laisse déposer du charbon, et le produit liquide de la distillation est très peu de chose comparativement à la quantité de matière soumise à l'expérience. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther sulfurique; exposé à l'air humide, il devient blanc comme du lait; dans le vide, il reprend sa transparence; mais on trouve dans la masse une petite quantité d'acide hydrochlorique. L'eau produit les mêmes effets que l'air humide, mais plus rapidement. Si l'on verse sur l'éther chloropyromucique une dissolution chaude et concentrée de potasse, on voit que la masse se colore immédiatement, l'éther disparaît pour faire place à un dépôt blanc, caillebotté, dans le même temps qu'il y aura une réaction très vive. En étendant la masse avec une certaine quantité d'eau et en poussant la température jusqu'à ébullition, le précipité disparaîtra, il y aura un dégagement considérable d'alcool, et dans le liquide qui est d'un rouge très foncé, on trouvera du chlore, mais non pas de l'acide pyromucique. Le gaz ammoniaque sec, en agissant sur une dissolution alcoolique d'éther chloropyromucique, donne naissance à de l'hydrochlorate d'ammoniaque, à une petite quantité d'hydrocyanate d'ammoniaque, met en liberté beaucoup de charbon, et rien ne se dégage que l'excès du gaz ammoniaque :

L'action du chlore sur l'éther pyromucique est fort curieuse, car elle est sans exemple. Il est vrai que l'action du chlore sur les éthers composés est presque inconnue : mais le peu qu'on sait de cette action n'offre rien d'analogue. J'ai tenté l'action de cet agent sur les éthers citrique, mucique, pyrocitrique, pyrotartrique, camphorique et œnanthique : à l'exception des deux derniers, les autres n'ont donné aucun indice de réaction ; et les phénomènes que jai observé dans les éthers camphorique et œnanthique, soumis à l'action du chlore, sont des phénomènes de substitution que je ferai connaître plus tard, et qui n'ont aucun rapport avec ce qui arrive dans l'éther pyromucique.

Note sur le Gisement du Mercure natif, et particulièrement sur celui du bassin tertiaire de Montpellier;

PAR MARCEL DE SERRES.

Le gisement du mercure natif paraît tout-à-fait indépendant de l'époque de formation des roches dans lesquelles on le découvre ; seulement il est répandu avec beaucoup plus d'abondance dans les roches primitives que dans les sédimentaires. La cause de cette différence tient peut-être à ce que les premières ont été solidifiées à une époque où la température du globe était plus élevée que celle où ont eu lieu les dépôts de sédiment. On

Matière, 1,802.

II. Chlorure d'argent.... 3,634 Chlore.... 49,75

La moyenne tirée de ces analyses est :

	Trouvé.				Calculé.
Carbone.....	30,11	=	C^{28}......	1070,11	30,22
Hydrogène...	2,77	=	H^{16}.....	99,83	2,81
Chlore......	49,83	=	Cl^{8}......	1770,60	50,00
Oxigène.....	17,29	=	O^{6}......	600,00	16,97
	100,00			3540,54	100,00

Si l'on considère l'absence totale de phénomènes, à 'élévation de température près, pendant l'action du hlore sur l'éther pyromucique; si l'on considère les hénomènes qui accompagnent l'action de la potasse sur 'éther chloropyromucique; c'est-à-dire le dégagement l'alcool et la disparition de l'acide pyromucique, on est orté à croire que le chlore se combine tout simplement l'acide de l'éther, en formant un nouvel acide, sans orter atteinte ni à la constitution de la base, ni à la ualité du composé. Par conséquent, la formule rationelle de ce nouveau corps serait

$$\underbrace{C^{20}\,H^{6}\,O^{5}\,Cl^{8}}_{\text{Nouvel acide.}} + \underbrace{C^{8}\,H^{10}\,O}_{\text{Éther.}},$$

avoir : un nouvel éther composé, dérivé d'un autre éther ar la simple addition d'un nouvel élément. Malheureuement, la potasse et l'ammoniaque attaquent avec tant l'énergie ce nouvel éther, qu'on ne peut pas se flatter l'en isoler l'acide dont le nom serait *acide chloropyromucique*.

dans le sol sur lequel est bâtie la moderne Épidaure serait le résultat de la décomposition des diverses préparations mercurielles jetées après leur emploi et la plupart du temps enterrées.

S'il en était ainsi, le mercure devrait se trouver, non en globules séparés, mais réuni sur certains points de manière à y constituer de petits dépôts ou des amas plus ou moins considérables. Rien de semblable n'a été cependant observé dans les lieux où l'on découvre ce métal; loin qu'il en soit ainsi, ces gouttelettes toujours éparses et quelquefois fort nombreuses, cessent tout-à-coup pour reparaître de nouveau à des distances plus ou moins grandes, et toujours avec les mêmes circonstances.

Si le mercure natif se rencontrait dans le sol de Montpellier d'une manière accidentelle, on ne l'y verrait point accompagné par le mercure muriaté ou calomel, dont les cristaux formés par des prismes à base carrée, plus ou moins modifiés sur les bords, sont disséminés au milieu des gouttelettes de mercure natif. Le mercure muriaté amorphe ne s'y montrerait pas non plus sous la forme de veines cylindriques extrêmement déliées, dont les ramifications s'étendent en différens sens et dans diverses directions.

Enfin, ce qui tranche toute difficulté, le mercure natif ne se présente pas uniquement (ainsi qu'on l'avait d'abord supposé d'après l'explication admise) dans le sol sur lequel Montpellier est bâti, mais on le découvre également dans celui des environs de cette ville. En effet, ce métal a été également rencontré dans différens points de nos environs, et il se pourrait que la stérilité du sol où on le reconnaît tînt à sa présence. Du moins l'habile

agronome de Turin, M. Bonnafous, a-t-il présumé que l'infertilité de certains terrains calcaires des environs de Montpellier pouvait bien dépendre en partie de cette cause. Il serait curieux de s'assurer si de pareils effets n'auraient pas lieu ailleurs par suite des mêmes circonstances.

Quoi qu'il en soit, le mercure natif que l'on découvre à Montpellier ou dans nos environs s'y rencontre dans les terrains tertiaires supérieurs, au dessous des sables marins qui en composent la couche la plus superficielle. Ces sables plus ou moins pulvérulens, entre les masses desquels l'on observe des bancs de grès, recèlent un assez grand nombre de débris organiques, parmi lesquels abondent les mammifères marins et terrestres. L'on y voit également une assez grande quantité de reptiles avec quelques oiseaux et un petit nombre de coquilles parmi lesquelles abondent les huîtres, particulièrement l'*ostrea undata* disposée en bancs plus ou moins continus.

Au dessous de ces sables, l'on découvre des marnes argilo-calcaires jaunâtres, dans lesquelles on observe beaucoup moins de débris organiques que dans les sables qui les surmontent. C'est uniquement dans ces marnes marines constamment supérieures aux bancs pierreux méditerranéens, ou calcaires moellons, que l'on rencontre le mercure natif et muriaté. Le premier se montre disséminé dans les marnes comme au milieu des roches solides qui le contiennent ordinairement, c'est-à-dire en petites gouttelettes éparses, distribuées de la manière la plus irrégulière au milieu de leurs masses. Le second a une tout autre disposition ; il s'y présente, ainsi que nous l'avons fait observer, en veines cylindriques, fines

et déliées, dont les ramifications s'étendent en différens sens et dans diverses directions.

Ce gisement de mercure natif sans aucun indice de cinabre n'est point sans quelque rapport avec celui de Peyrat-le-Château (Haute-Vienne), dont nous devons la connaissance à M. Alluaud aîné de Limoges; toute la différence que l'on remarque entre ces deux deux gisemens tient à la diversité des formations dans lesquelles l'on découvre ce minéral sans aucune trace de mercure sulfuré. Le dernier appartient aux terrains primordiaux, et son étendue paraît être restreinte à quelques pieds. Malgré ce dernier point de fait, qui est du reste loin d'être certain, M. Alluaud pense que le mercure natif était ou disséminé dans la roche granitique désagrégée qui lui sert de gangue en petits amas irréguliers par leur forme et par leur étendue, et que dans ce cas sa formation était contemporaine à la roche, ou qu'il remplissait des scissures aujourd'hui imperceptibles et dans lesquelles il aurait été amené postérieurement par sublimation de l'intérieur de la terre, ce qui nous paraît infiniment plus probable.

Le mercure natif n'existe pas à Peyrat dans toute la roche granitique, mais seulement dans quelque partie de cette roche où l'on ne distingue ni couche, ni filon, ni fente. Ce minerai y suit cependant des plans bien déterminés n'ayant que quelques pouces d'épaisseur. On l'a également rencontré sur plusieurs points séparés, éloignés les uns des autres, n'ayant aucune communication entre eux, disposition qui éloigne toute idée d'infiltration supérieure et accidentelle, puisque dans ce dernier cas le métal eût occupé un espace circonscrit dans quelque

fente de rocher. Or comme la disposition du mercure natif dans les environs de Montpellier est la même que celle du mercure de la Haute-Vienne, l'un et l'autre doivent se trouver dans les rochers qui les renferment par suite de la même cause, c'est-à-dire par des effets de sublimation.

Dans l'une comme dans l'autre de ces localités, on a recueilli une quantité assez considérable de mercure coulant ; seulement le premier a été rassemblé dans des marnes jaunâtres marines tertiaires, et le second dans un granite désagrégé, à grain fin, très quartzeux, dont le feld-spath est décomposé : un seul particulier en a obtenu, soit à Montpellier soit à Privat, plus de douze livres ; d'autres en ont également réuni des quantités plus ou moins considérables. Aussi M. Alluaud pense que des recherches devraient être faites dans la Haute-Vienne afin de s'assurer s'il ne serait pas possible d'exploiter cette mine de mercure d'autant plus profitable que l'on n'aurait pas de frais à faire pour la préparation du métal.

L'analogie entre les deux gisemens de mercure dont nous nous occupons est trop grande pour ne pas supposer que la présence de ce métal dans les roches de diverse nature qui le contiennent dépend d'une seule et même cause ; dès lors les recherches faites pour découvrir ce métal dans une localité peuvent très bien éclairer celles qu'il serait utile d'entreprendre dans une autre. Si donc nous nous appuyons sur celles qui ont été tentées à Montpellier, nous voyons qu'il est inutile de se livrer à des recherches tendantes à s'en procurer. En effet, le mercure natif n'existe dans les terrains superficiels que parce qu'il y a été amené par sublimation, et il y est beaucoup trop

disséminé et les espaces qu'il occupe trop restreints pour pouvoir jamais être l'objet d'exploitations régulières et profitables.

A Montpellier comme dans la Haute-Vienne, le mercure natif est répandu sur plusieurs points séparés et distans les uns des autres, lesquels n'ont entre eux aucune espèce de communication. On le voit disséminé dans les marnes tertiaires comme dans les roches granitiques de Peyrat, en petites goutelettes éparses plus ou moins réunies et plus ou moins inégalement distribuées dans les interstices ou les vides des roches qui lui servent de gangue. Ce métal n'y est donc jamais d'une manière continue ni en couches ni en filon; comment dès lors pouvoir en poursuivre la recherche avec quelque certitude?

Cette sorte de gisement n'a donc d'autre intérêt que de confirmer cette température intérieure du globe, suite de la température plus élevée dont la surface a joui dans les temps géologiques, et qui a été la cause de tant de phénomènes naturels. Cette chaleur, comme celle que dans les temps actuels nous transmettent les rayons solaires, a été la source de tous les mouvemens qui ont animé la surface de la terre, et qui ont encore lieu, mais seulement avec une moindre intensité.

Serait-ce enfin à une cause du même genre qu'il faudrait attribuer la présence du zinc oxidé et du cobalt manganésifère accompagné des métaux qui lui sont ordinairement associés, le cuivre et l'arsenic, reconnus depuis peu de temps dans les terrains tertiaires des environs de Paris. On serait tenté de le supposer en voyant que ces métaux ne sont pas connus ailleurs dans des formations du même genre, et en considérant la petite

quantité que l'on en découvre dans les terrains tertiaires où ils ont été rencontrés. S'il en était ainsi, on concevrait comment il se peut que la présence de ces métaux dans les formations tertiaires ainsi que celle du mercure natif des environs de Montpellier paraisse jusqu'à présent un phénomène restreint à un seul point du globe. La seule difficulté que présente l'admission de cette hypothèse tient à la fixité de ces minerais. Cependant parmi les métaux qui les forment, il en est un dont la volatilité est assez grande; l'on conçoit alors facilement comment le zinc volatilisé par une véritable sublimation peut passer à l'état d'oxide en traversant les couches terrestres, d'autant que par l'effet de la sublimation il arrive jusqu'aux plus superficielles.

Rapport sur le Papier de Sûreté de M. Mozard.

(Commissaires, MM. Gay-Lussac, Dulong, de la section de Physique, et tous les membres de la section de chimie, MM. Deyeux, Thénard, d'Arcet, Chevreul, Robiquet; Dumas, rapporteur.)

L'Académie a donné son approbation à deux rapports le la commission des encres et papiers de sûreté, où elle-ci met en évidence toute l'utilité d'une encre indébile bien préparée, et où elle indique le parti plus orné, mais réel, que l'on peut tirer d'une vignette délé-ile, imprimée au moyen de l'encre ordinaire. La préaration de ces deux produits est fondée sur des princies absolus : ce qui explique la préférence dont ils sont 'objet de la part de la commission.

En effet, si elle a conseillé l'emploi de l'encre de Chine, convenablement acidulée (1), comme encre indélébile, c'est qu'on ne connaît jusqu'ici aucun corps capable de la dissoudre ; c'est que la commission n'a jamais pu extraire cette encre tout entière par des procédés mécaniques, une fois qu'elle avait pénétré profondément dans le papier.

De même, quand la commission a conseillé l'emploi de vignettes délébiles, imprimées avec l'encre ordinaire, c'est qu'elle pensait que le caractère fondamental d'une semblable vignette consiste précisément dans l'identité absolue de son encre avec l'encre ordinaire de l'écriture. Par là, on est parfaitement assuré que si l'écriture en encre ordinaire est attaquée, la vignette le sera aussi. On est également certain que la vignette demeurera intacte, tant que l'écriture elle-même n'éprouvera pas d'altération.

Bien plus, quand même il existerait une matière capable de subir des modifications exactement proportionnelles à celles de l'encre ordinaire, sous l'influence de

(1) Lorsque la Commission a fait son premier rapport en 1831, on n'employait pour ainsi dire que le papier collé à la colle animale, de telle sorte que l'encre de Chine faiblement acidulée pénétrait bien dans la pâte du papier. Mais depuis cette époque le collage fait au moyen de l'amidon, du savon résineux et de l'alun est devenu d'un usage général. La pénétration de l'encre de Chine acidulée ne s'opérant pas aussi bien dans cette espèce de papier, il devient nécessaire d'augmenter la quantité d'acide ou d'accorder la préférence à l'encre alcaline dont la Commission a parlé dans son dernier rapport.

Du reste, la Commission se propose de faire à ce sujet une série d'expériences propres à fixer les nouveaux dosages d'une manière exacte, et elle en rendra très prochainement compte à l'Académie.

tous les agens connus, la commission en repousserait l'emploi, s'il s'agissait de la fabrication d'un papier légal; convaincue que cette parité dans les réactions disparaîtrait par la suite, à mesure que la marche de la science ferait découvrir des agens nouveaux. Ce point de vue explique pourquoi la commission a mis de côté jusqu'ici, non seulement tous les procédés de ce genre qu'elle aurait pu imaginer, mais encore ceux qui avaient été soumis à son examen. Elle a dû s'occuper des moyens de sûreté absolus, avant de parler de ceux que leur nature condamne à n'offrir autre chose que des garanties relatives.

Tel est le caractère d'une espèce de papier de sûreté qui, dans ces derniers temps, a été livré au commerce et préconisé comme éminemment propre à prévenir toute falsification d'écriture. Nous voulons parler du papier connu sous le nom de *Papier Mozard*, bien que M. Mozard n'ait pas été le premier à entretenir l'Académie de ce genre de produits.

En effet, ce papier nous est arrivé d'abord sous le nom de *Papier sensitif*; il nous était soumis par M. Debraine qui avait combiné sa recette avec assez d'art pour qu'un obstacle réel vînt s'opposer à l'emploi de chacun des réactifs mis en usage par les faussaires, dans les circonstances les plus communes : on va le voir néanmoins, cette recette était insuffisante : elle était d'ailleurs fort compliquée. Bientôt la propriété du procédé passa en d'autres mains, la recette fut simplifiée, et à diverses reprises on a cherché les moyens de lui donner les garanties qui lui manquaient pour répondre aux objections et aux exigences de la commission, qui s'est trouvée, relativement à cette

affaire, dans une situation qu'elle aurait dû faire cesser plus tôt. Quand elle élevait quelque difficulté grave contre l'emploi de ce papier, les propriétaires du procédé lui demandaient un sursis. Dès qu'ils croyaient l'avoir levée ils se plaignaient hautement de ce que le rapport ne se faisait pas, accusant ainsi la commission des retards qu'ils avaient souvent sollicités eux-mêmes.

Ainsi, le *papier sensitif* nous est parvenu le 11 décembre 1833; mais le 5 août 1834, l'auteur demandait que le rapport fût différé. Ainsi, on nous transmettait de nouveaux papiers le 5 avril 1835; mais le 13 juin on demandait un sursis. Le 26 juin de la même année, on pressait le rapport, mais le 15 novembre on n'en voulait plus, ou du moins on demandait que le rapport ne s'occupât que d'un papier filigrané, qui réalise à peu près le papier à vignette délébile de l'Académie, et qui diffère à tous égards du papier sensitif.

Obligés de varier ainsi leurs procédés à chaque instant pour répondre aux objections de la commission, les fabricans de ce papier de sûreté ont dû se livrer à une foule de tâtonnemens qui produisaient des papiers imparfaits contre lesquels s'élevaient des objections nouvelles. De là, beaucoup de petits incidens dont il est inutile de rendre un compte détaillé à l'Académie et que nous laisserons de côté pour nous attacher à l'examen des échantillons de papier que M. Mozard nous a présentés comme étant ses meilleurs produits et que nous avons pu considérer en effet comme tels. Ainsi, les premiers papiers qu'on nous a remis étaient mal fabriqués, d'une épaisseur et d'une teinte inégale; les deux faces de la feuille n'offraient pas la même nuan ; le réactif qui

doit les rendre papiers de sûreté était inégalement réparti. Ces défauts ont successivement disparu, et ils tenaient moins en effet à la nature des procédés qu'à l'inexpérience des ouvriers.

En supposant que la fabrication soit régularisée sous ce rapport, et elle peut l'être, comme le prouvent les papiers mis sous les yeux de l'Académie, examinons en quoi consistent les propriétés de ce papier de sûreté.

Comme on voit, il est incolore ou légèrement coloré. Or il change de couleur et se colore presque toujours fortement, quand il est mis en contact avec un réactif capable d'agir sur l'encre ordinaire.

Les acides le colorent plus ou moins fortement en bleu.

Les alcalis lui donnent une teinte brune.

L'eau de javelle, le chlorure de chaux le colorent en brun.

Mis en contact avec la dissolution aqueuse de chlore, il devient brun, et les caractères de l'écriture, quand le papier en porte, après avoir disparu momentanément, reparaissent bientôt, puis s'effacent tout-à-fait.

En un mot, quoique l'ammoniaque et le vinaigre agissent faiblement sur lui, il n'en est pas moins vrai qu'en général un réactif capable d'altérer l'écriture que ce papier porte lui fait éprouver à lui-même des modifications de teinte plus ou moins prononcées.

Le papier dont il s'agit doit toutes ces propriétés à des réactifs chimiques qu'on introduit dans sa pâte. Ils sont insolubles dans l'eau et incolores, mais les acides, les bases, le chlore et les chlorures décolorans les décomposent très promptement et donnent ainsi naissance à des combinaisons nouvelles et colorées.

Quelquefois, ce papier est coloré lui-même uniformément d'une teinte bleue, rosée ou jaune, qui est délébile, mais à laquelle la commission n'a pu attacher aucune importance bien convaincue que cette teinte s'effacerait ou se modifierait du moins sous l'influence de la lumière et qu'elle ne saurait offrir aucune garantie en elle-même.

Abstraction faite de la teinte de ce papier et tenant compte seulement des variations éprouvées par les réactifs qu'il renferme, voyons s'il peut s'opposer aux falsifications d'écriture, s'il peut prévenir le lavage des vieux papiers timbrés, et s'il n'offrirait aucun inconvénient particulier, dans le cas où il serait adopté par l'administration.

En effet, ce papier de sûreté a été non seulement offert au commerce et aux particuliers, mais il l'a été aussi à l'administration. M. le ministre de la justice a même chargé l'Académie d'examiner les échantillons qui lui avaient été adressés, et cette circonstance nous a obligés à soumettre ce papier à des épreuves plus complètes et plus sévères; car il s'agit, comme on le voit, d'un papier qu'on annonce comme également propre à la consommation journalière des particuliers, aux transactions du commerce, à la correspondance des ministres, à la fabrication des passeports et registres de l'état civil, enfin à la fabrication du papier timbré.

Examinons d'abord s'il peut prévenir en effet le lavage du papier timbré.

La commission ne le pense pas, quoiqu'elle n'ait pas pu le prouver par une expérience directe, puisque le papier timbré actuel n'est pas fabriqué au moyen de cette

espèce de papier. Mais elle s'est assurée qu'on parvient très facilement à enlever au papier Mozard tous ses réactifs et qu'on le change ainsi parfaitement en papier ordinaire. Elle s'est assurée également que l'on peut donner au papier ordinaire les réactifs dont il s'agit et le convertir ainsi en papier Mozard. Ces deux opérations se font rapidement et par des procédés économiques.

Ainsi, supposons que notre papier timbré actuel avec ses trois timbres indélébiles fût fabriqué au moyen du papier Mozard, qu'en arriverait-il, quand bien même il serait impossible d'en effacer l'écriture, ce qui n'est certainement pas exact? Pas autre chose, sinon que les laveurs de papier timbré enlèveraient en même temps l'écriture et les réactifs, et qu'ils restitueraient ensuite ces derniers. En fabrique, cette opération n'offrirait aucune difficulté. A la vérité, M. Mozard ajoute à son papier timbré un filigrane délébile que le laveur des vieux papiers timbrés ne pourrait pas rétablir; mais la garantie que ce filigrane présente est tout-à-fait indépendante de celle qu'on doit attribuer aux réactifs mis dans la pâte du papier, et il est évident qu'entre ce filigrane délébile et la vignette délébile de l'Académie, il n'existe aucune différence sous le point de vue chimique, puisque leur coloration est également due à l'encre ordinaire.

Ainsi, par lui-même, le papier Mozard ne saurait empêcher le lavage des vieux papiers timbrés, et s'il acquiert cette vertu, c'est en s'associant un filigrane délébile qui suffirait à lui seul pour cela.

Ceci bien établi, on a dit à la commission : laissons de côté le lavage des vieux papiers timbrés, mais ne trouveriez-vous pas du moins quelque avantage en ce qui

concerne les faux, à imprimer cette vignette délébile sur le papier Mozard ? N'y aurait-il pas là une double garantie, puisque le papier timbré se colorerait en même temps que la vignette s'effacerait, puisque le faussaire aurait à lutter contre deux obstacles et qu'il aurait à la fois à rétablir la vignette et à restaurer la teinte du papier?

La commission a dû chercher d'abord si le papier Mozard offrirait à l'administration du timbre des garanties convenables de durée. Quoiqu'elle ne puisse offrir à ce sujet que des probabilités, elles sont fondées pourtant sur des circonstances qui méritent l'attention la plus sérieuse de la part de l'administration du timbre.

En effet, le *papier Mozard,* tel que nous l'avons reçu, semble retenir plus d'eau que le papier ordinaire. Divers échantillons ont perdu par la dessiccation, tantôt 5, tantôt 6 et tantôt même 8 pour 100 d'eau. Dans les mêmes circonstances, le papier ordinaire n'en perdait que 3 ou 4 pour 100. Si le *papier Mozard* possède cette propriété d'une manière constante, qu'elle ne tienne pas à quelque accident de fabrication susceptible d'être corrigé, ce défaut serait grave. Parmi les causes qui tendent à altérer le papier, on sait que l'action de l'humidité est l'une des plus efficaces, et la commission pense qu'un papier trop hygrométrique doit être par cela seul repoussé par l'administration.

Il ne faut pas croire d'ailleurs qu'il soit indifférent, sous le rapport de la durée, d'ajouter des réactifs à la pâte du papier. Il est beaucoup de corps susceptibles d'être utilisés comme moyens de sûreté et dont la commission blâmerait l'emploi, car ils pourraient à la longue en altérer la fibre. Dans le cas actuel, elle doit dire ce-

pendant que les réactifs employés sont de telle nature qu'ils ne peuvent nuire à la durée du papier, qu'en lui donnant de la porosité, comme le ferait une poudre quelconque.

Mais le *papier Mozard* est plus combustible que le papier ordinaire : il est même quelquefois tellement combustible qu'il brûle comme de l'amadou. Pour quelques unes des variétés de ce papier, il suffit d'en allumer un fragment, d'éteindre la flamme et d'abandonner le papier à lui-même, pour le voir brûler jusqu'à la dernière parcelle et quelquefois même en scintillant, comme s'il contenait du nitre. Il est possible que cette combustibilité singulière tienne à quelque vice de fabrication ; car elle ne nous a pas semblé en rapport avec la proportion de réactif contenue dans le papier.

A peine cet inconvénient lui était-il signalé que M. Mozard s'est attaché à le faire disparaître : il y est parvenu, mais c'est jusqu'ici en réduisant la dose de ses réactifs et en la réduisant à un tel degré que la sensibilité de son papier s'en trouve beaucoup trop diminuée. En effet, tandis que ses anciens échantillons, assez variables d'ailleurs, renfermaient de 6 à 12 pour 100 des réactifs qui leur assignent un caractère utile; dans les derniers, M. Mozard a réduit cette dose à moins de 2 centièmes. Dès lors, son papier ne reçoit plus que des colorations fort équivoques, de la part des agens chimiques.

Ces hésitations montrent assez que le *papier Mozard* n'est pas fabriqué avec la précision qui est indispensable pour tout papier destiné à devenir le dépositaire des actes publics ou privés; et, dans l'état des choses, c'est à peine si nous oserions assurer qu'on pourra le

fabriquer d'une manière constante. Nous serions même positivement hors d'état d'indiquer à quelle dose les réactifs qu'on fait entrer dans sa pâte devraient être employés, pour être suffisamment utiles, sans devenir nuisibles.

Mais il y a plus, le *papier Mozard* est destiné à déceler les tentatives de faux, par la production de taches uniformes ou capricieusement zonées, et la commission est très loin d'admettre que des taches de cette nature puissent avoir toute l'autorité qu'on veut leur accorder.

Livré à la consommation, le *papier Mozard*, comme tous les autres papiers, serait exposé, en effet, à des accidens domestiques de nature à le mettre en contact avec des acides ou des alcalis, et s'il en résultait des taches, celles-ci ne fourniraient-elles pas un prétexte d'accusation injuste contre l'honnête homme, une excuse habilement ménagée pour le fripon? Or, il faut en convenir, le vin, le vinaigre, l'eau, le savon, l'urine pourrie produisent sur ces papiers des effets analogues à ceux que les acides ou les alcalis y font naître; le café, les infusions colorées peuvent y occasioner des taches difficiles à distinguer de celles qui auraient été produites dans une tentative maladroite de faux. Ces faits posés, n'est-il pas à craindre qu'à l'aspect de tant de maculatures accidentelles, les experts fussent très embarrassés de décider si celles qui seraient soumises à leur examen devraient être attribuées à la main d'un faussaire ou au contact fortuit de l'un des liquides déjà cités? On peut être assuré d'ailleurs que le faussaire ne manquerait pas de prendre quelque précaution, quand il verrait que malgré tous ses efforts, il reste quelque tache permanente sur la por-

tion de papier où il a opéré. La première qu'il mettrait tout naturellement en usage, consisterait à noyer cette maculature, au moyen d'une autre plus étendue et produite par du vin, du café ou par tout autre liquide analogue.

Jusqu'ici, nous avons raisonné comme si le papier Mozard renfermait véritablement un réactif incolore, qui se colorerait constamment quand on parviendrait à effacer l'écriture, et l'on peut voir que, dans cette hypothèse même, ce papier ne mériterait pas les éloges dont il a été l'objet de la part de quelques chimistes qui n'en avaient pas fait sans doute un examen assez approfondi.

Mais quoique personne jusqu'ici hors de la commission n'ait pu faire, nous dit-on, ni un faux général ni un faux partiel sur le papier Mozard, cette inviolabilité est-elle bien réelle? *A priori*, aucun de nous n'y aurait cru, car l'art de s'opposer aux faux repose sur des principes auxquels le papier Mozard ne satisfait pas entièrement. Ainsi, quand bien même nous aurions échoué dans nos tentatives, nous aurions tenu un langage très réservé, convaincus que de plus habiles que nous auraient pu réussir.

Toutefois, un faux général devait s'exécuter sans peine sur le papier Mozard, puisque rien n'empêchait de lui ôter ses réactifs.

En effet, sur une pièce nous avons conservé la signature de M. Mozard, effacé quelques lignes d'écriture et converti le papier primitif en papier ordinaire. Sur une autre, nous avons conservé la signature de M. Mozard, ainsi que quelques mots d'écriture; puis effaçant tout le reste, nous avons encore transformé le papier Mozard en papier ordinaire. Or, il est bien clair que rien ne prouve

à présent que le papier employé fût primitivement du papier Mozard, et d'ailleurs, ainsi que nous l'avons déjà dit, rien n'empêcherait de lui rendre ses réactifs, si on le jugeait nécessaire.

Bien plus, nous avons pu effacer l'écriture en entier, sauf quelques mots, sauf la signature de M. Mozard, par exemple, et cela sans toucher en rien aux réactifs que son papier renferme, sans modifier même la nuance de celui-ci.

Nous n'avons point à nous expliquer ici sur les procédés que nous avons mis en usage. Qu'il nous suffise d'énoncer les faits et d'en produire les preuves.

D'après ce que nous venons de dire, on prévoit que, bien qu'un faux partiel soit beaucoup plus difficile qu'un faux général, cependant, un faux partiel lui-même devait être possible sur ce papier, quoi qu'en aient dit les personnes qui en ont fait l'objet de leurs expériences et qui en ont entretenu le public.

Sans doute une page d'écriture étant donnée, on ne parvient pas du premier coup à en effacer quelques mots sans laisser trace de l'écriture ou sans produire une tache visible sur le papier.

Mais on y parvient, et nous l'avons prouvé, en effaçant sur des papiers écrits par M. Mozard tel mot, telle portion qu'il a voulu, sans que la teinte du papier ait subi la plus légère altération, sans que ses réactifs aient éprouvé le moindre changement. Les procédés qui permettent d'opérer ces altérations d'écriture ne sont même ni bien difficiles à découvrir ni surtout difficiles à mettre en œuvre. La commission s'est attachée à démontrer qu'elles pouvaient avoir lieu sur des encres anciennes

comme sur des encres récentes, et qu'elles pouvaient
ire tout aussi bien sur du papier écrit avec la meil-
: encre ordinaire que sur celui où l'on avait fait
e d'une mauvaise encre.

a ce qui concerne le papier de sûreté ordinaire de
Mozard, la commission peut donc résumer ainsi les
rvations qu'elle a faites sur son compte :

est plus humide que le papier ordinaire ; il est plus
bustible ; il paraît plus altérable.

es réactifs qu'il contient se colorent sous l'influence
a sueur, de l'urine pourrie, de l'eau de savon, du
igre, du jus de citron. Le vin, le café, le thé lui-
ne y produiraient des taches suspectes.

nfin, la falsification des écritures s'opère tout aussi
ı sur ce papier que sur le papier ordinaire, quand on
t sans précaution, avec de l'encre commune, ainsi
le pratique M. Mozard.

In examinant la nature des réactions auxquelles les
nens de l'encre et ceux du papier Mozard peuvent
ner naissance, la commission s'est bientôt convain-
néanmoins qu'on pouvait faire de ce papier un usage
ux raisonné. Le papier Mozard possède en effet deux
priétés distinctes, et qui n'ont certainement pas été
ıélées par ceux qui l'ont fabriqué. Il décèle l'emploi
certains agens de falsification par les taches que ceux-
produisent : c'est là ce qui a fixé l'attention jusqu'ici
e que la commission trouve de peu d'importance.
is à cette propriété il en joint une autre : car il peut,
s certaines conditions, faire éprouver à l'encre em-
yée de tels changemens, que les caractères qu'elle
duisait se convertissent en caractères bleus, bien plus

difficiles à effacer que ceux produits par l'encre commune.

Ces caractères bleus se développent toujours, quand on écrit sur le papier Mozard avec une encre peu gommée et qu'on essaie ensuite de faire un faux partiel. Dans le dossier, il existe un grand nombre de lettres de M. Mozard. Plusieurs fois, il nous a adressé des pièces qu'il nous défiait de falsifier, et l'on aurait dû s'attendre à le voir, en pareil cas, faire usage de toutes les ressources que son papier pouvait offrir. Il n'y aurait certainement pas manqué, s'il les eût connues; mais la vérité est que toutes les falsifications que nous avons tentées sur sa correspondance ont réussi sans difficulté, ainsi que celles que nous avons essayées sur les pièces qu'il nous défiait d'altérer.

Ainsi, M. Mozard n'avait pas su se garantir des inconvéniens du procédé de collage actuel ni choisir l'encre la plus convenable à son papier, il n'avait pas su se placer dans les meilleures conditions. La commission s'y est mise, autant qu'elle l'a pu; elle a écrit avec une encre très peu gommée, et le faux partiel en est devenu plus difficile; mais il a néanmoins été possible.

Elle a été plus loin, et pour faciliter la pénétration de l'encre, elle a écrit sur du papier humide; le faux partiel est devenu plus difficile encore, mais on a pu néanmoins l'exécuter.

Enfin, et pour réunir d'un seul coup les conditions les plus favorables au papier Mozard, la commission a écrit sur du papier très mince, d'un tissu lâche, après l'avoir humecté, et elle s'est servie d'une encre très coulante. Au moyen de cette réunion de circonstances, le faux partiel est devenu excessivement difficile, parce qu'il

fallait faire disparaître les caractères bleus, sans désagréger le papier; mais néanmoins on en est encore venu à bout. Ainsi, les faux partiels sont devenus de plus en plus difficiles, sans devenir impossibles pour la commission, qui doit déclarer néanmoins qu'ainsi employé, ce papier lui a offert plus d'obstacles qu'aucun autre papier de sûreté chimique dont elle ait connaissance.

Malgré toute sa bonne volonté, la commission n'a donc pas pu tirer de cette propriété du papier Mozard, un parti assez utile pour qu'on puisse y voir une garantie absolue contre les faux partiels. Bien entendu qu'il n'est nullement question ici des faux généraux, que cette propriété ne saurait en rien prévenir.

Outre les réactifs que renferme la pâte du papier qui nous occupe, M. Mozard fait usage quelquefois d'un filigrane coloré par une matière délébile; son introduction se fait au moment même de la fabrication du papier. La machine qu'il emploie fournit deux feuilles minces de papier qui vont se superposer et se souder sous la pression des cylindres, après que l'une d'elles a reçu le filigrane coloré. Celui-ci se trouve donc enfermé entre les deux lames qui composent la feuille.

M. Mozard s'est servi, pour obtenir son filigrane, comme nous l'avons déjà dit, d'une couleur délébile, et c'est pour nous une occasion de remarquer de nouveau combien, faute de principes arrêtés sur cette matière, les personnes qui s'en occupent sont sujettes à se jeter dans une fausse direction. En effet, le filigrane délébile de M. Mozard, s'effaçant tout-à-fait et en même temps que l'écriture, ne peut prévenir en rien les faux généraux. Comme il est d'ailleurs susceptible d'être imité manuel-

lement, il n'ajoute aucune force à son papier contre le faux partiel. Mieux valait rendre ce filigrane indélébile, en l'imprimant, comme la commission l'a conseillé, au moyen du sulfate de baryte coloré par le noir de fumée; car alors, pour faire un faux général sur le papier Mozard il aurait fallu non seulement lui enlever ses réactifs, mais encore les lui rendre : ce qui aurait un peu compliqué l'opération.

A la vérité, un filigrane indélébile serait sans utilité pour prévenir les faux partiels, et nous avons reconnu qu'ils pourraient se faire à la rigueur sur papier Mozard, dans les circonstances même les plus défavorables au faussaire, et que dans les circonstances ordinaires, il n'était pas très difficile de les pratiquer.

M. Mozard a cherché un remède à ce défaut dans l'emploi des vignettes délébiles conseillées par l'Académie et exécutées par M. Emile Grimpé. Il a couvert son papier des vignettes de cet habile artiste; mais dans ce cas encore, M. Mozard a fait une application peu utile d'un bon procédé. En effet, quand nous avons essayé d'effacer quelques mots sur le papier de M. Mozard, muni de cette vignette, nous y sommes très bien parvenus : le papier n'a présenté d'autre garantie que celle qu'il tirait de la vignette, et si nous avons fait un faux partiel, à cela près qu'il faudrait rétablir la vignette là où elle est effacée, on conçoit qu'un faux général n'offrait aucune difficulté, puisqu'on ne laisserait pas trace de la vignette elle-même.

M. Mozard se trouverait donc invinciblement conduit à adopter pour son papier un filigrane indélébile et une vignette délébile, c'est-à-dire les deux choses que la com-

mission juge parfaitement suffisantes pour préserver le papier ordinaire; ou bien il se trouverait forcé de faire usage d'encre de Chine acidulée ou alcalisée, et la garantie qu'il en obtiendrait serait encore à peu près la même que celle qu'on obtient de l'emploi de ce moyen sur le papier ordinaire. Nous devons dire pourtant que, dans ce cas, si l'on parvenait à enlever l'encre de Chine par des procédés mécaniques, il resterait encore à détruire les caractères bruns développés par l'alcali, ou les caractères bleus développés par l'acide muriatique, car ces corps en produisaient de tels en agissant sur le papier Mozard.

En somme, la commission arriverait donc à cette conséquence que si, à l'égard de certains agens, le papier Mozard, tel qu'il est, offre aux faussaires plus d'embarras que le papier ordinaire, il existe des agens à l'égard desquels son emploi et celui du papier ordinaire ne présentent plus aucune différence. Quoiqu'elle ait d'ailleurs indiqué quelques circonstances qui, développant dans ce papier un genre d'utilité auquel M. Mozard n'avait pas songé, en feraient un papier d'une falsification beaucoup plus difficile, comme on pourrait néanmoins exécuter un faux général ou même un faux partiel à la rigueur, la commission a le droit de répéter que pour produire un papier de sûreté vraiment efficace il faut combiner les difficultés opposées par un réactif chimique avec celles qu'on peut obtenir d'une application bien entendue des arts graphiques. La commission en était convaincue, et l'examen le plus scrupuleux du papier Mozard n'a pas changé ses convictions.

En s'occupant des papiers de sûreté, la commission a éprouvé quelque surprise à voir les principes les plus

simples d'une fabrication de ce genre méconnus par les personnes qui s'en occupaient, et elle a compris qu'il serait de quelque intérêt de les résumer en peu de mots dans ce rapport.

On peut diviser les papiers de sûreté en quatre classes :

1° Ceux qui sont teints uniformément d'une couleur délébile. Ils n'offrent qu'une garantie illusoire : car chacun peut effacer et remettre la teinte par un travail manuel ;

2° Ceux où la pâte du papier renferme des réactifs sans couleur, mais colorables par les agens qui effacent l'écriture. Le papier Mozard appartient à cette classe ; mais comme on l'a vu, ses réactifs manquent de sensibilité. S'ils en avaient assez, il resterait toujours contre un papier de cette classe deux objections très graves : car le faussaire pourrait enlever les réactifs et les restituer ensuite, et les taches que le papier recevrait accidentellement viendraient toujours embarrasser la décision des experts.

Il faudrait chercher, en composant un tel papier, à y faire entrer des réactifs capables de rendre l'encre ordinaire ineffaçable ou beaucoup moins effaçable : c'est le seul genre d'utilité que la commission puisse leur reconnaître ;

3° On pourrait faire des papiers de sûreté qui joindraient à un filigrane indélébile une vignette incolore ou très pâle et susceptible de se colorer, toutes les fois qu'on essaierait de falsifier l'écriture. Ils paraissent capables de s'opposer également aux faux partiels et aux faux généraux ; mais ils offriraient peut-être moins de garan-

ties que ceux que la commission a déjà indiqués de préférence ;

4° Viennent enfin les papiers de sûreté dont la commission a déjà conseillé l'emploi et où la couleur délébile est imprimée en vignette inimitable. Ils s'opposent à tout faux partiel, et à l'aide d'un filigrane indélébile, ils préviennent également bien tout faux général.

Nous souhaitons que M. Mozard puisse trouver dans ces indications quelques renseignemens utiles. Mais dans l'état actuel de la question, les recherches fort longues et fort pénibles auxquelles la commission a dû se livrer, la conduisent nécessairement aux conclusions suivantes, qu'elle a l'honneur de soumettre à l'approbation de l'Académie.

Conclusions.

1° Le papier Mozard ne peut, tel qu'il est, prévenir en rien les faux généraux ;

2° Bien fabriqué et bien employé, il peut opposer de grands obstacles aux faux partiels, mais sans les rendre impossibles ;

3° Son emploi pour la fabrication du papier timbré ou pour celle des passeports serait donc presque sans avantage, et d'ailleurs il est trop combustible pour qu'aucune administration doive l'adopter dans son état actuel.

Les conclusions de ce rapport sont adoptées.

Observations sur le Déplacement et sur les Oscillations du Zéro du Thermomètre à Mercure;

PAR M. C. DESPRETZ.

Présentées à l'Institut le 19 juin 1837.

I. J'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie, le 10 février 1833, quelques observations sur le déplacement du zéro du thermomètre à mercure, dans le courant des expériences. J'ai de nouveau appelé l'attention sur ce point, le 23 janvier 1837, en lisant un Mémoire sur le maximum de la densité de l'eau et sur la dilatation de ce liquide.

II. *Déplacement du zéro avec temps.*

Occupé dès 1832 à rechercher avec tout le soin possible la température exacte du maximum de la densité de l'eau, j'ai craint que le zéro ne variât dans la détermination des deux points fixes; j'ai pris le zéro avant et après l'action de l'eau bouillante, et j'ai vu qu'il baissait d'une manière très notable (1). J'ai, depuis cette époque, dû prendre, et j'ai pris en effet le zéro de mes instrumens, toutes les fois que j'ai eu à rechercher des températures fixes. Cette répétition de la détermination du zéro m'a fait connaître la durée de la période pendant laquelle le zéro continue à s'élever après la construction (2). Cette

(1) Observation confirmée en 1837 par M. Legrand.

(2) Bellani en Italie, Flaugerges en France, ont fait connaître les premiers l'ascension du zéro avec le temps. D'autres physiciens l'avaient observée sans la faire connaître, parce qu'ils l'avaient attribuée à quelque erreur d'observation.

urée n'est pas de trois à quatre mois, comme l'annonce d. Legrand, dans un Mémoire présenté à l'Académie, e 30 janvier 1837; mais bien de quatre à cinq années, lu moins pour les thermomètres que j'ai employés, omme le montre le tableau suivant.

Les divisions rapportées sont les points où s'arrête le nercure dans la glace fondante : chaque nombre est la noyenne entre quatre nombres observés.

	Thermomètre V.		Thermomètre V'.	
	Divisions.	Deg. centigr.	Divisions.	Deg. centigr.
30 août 1832......	62,45	= 0°	87,95	= 0°
3 septembre......	62,85	= 0,11	88,10	= 0,03
5 septembre......	62,95	= 0,14	88,17	= 0,05
6 octobre........	63,15	= 0,19	88,52	= 0,13
8 novembre......	63,29	= 0,20	88,77	= 0,18
3 décembre......	63,35	= 0,22	88,85	= 0,20
5 janvier 1833....	63,35	= 0,22	88,85	= 0,20
7 avril..........	63,50	= 0,29	88,95	= 0,22
8 avril 1834......	63,80	= 0,37	89,45	= 0,33
20 avril..........	63,70	= 0,35	89,35	= 0,31
17 avril 1835......	63,80	= 0,37	89,50	= 0,35
2 octobre........	63,95	= 0,42	89,70	= 0,39
29 octobre........	63,95	= 0,42	89,85	= 0,42
21 septembre 1836.	63,95	= 0,42	89,85	= 0,42
5 février 1837....	64,10	= 0,46	89,95	= 0,45
9 février	64,15	= 0,47	89,95	= 0,45
21 février	64,10	= 0,46	89,95	= 0,45
4 juin...........	64,05	= 0,44	89,95	= 0,45
23 juin...........	63,95	= 0,42	89,85	= 0,42

La variation ascensionnelle des deux thermomètres s'est soutenue depuis le 30 août 1832, jusqu'au mois de février 1837 : ce qui fait un intervalle de quatre ans et cinq mois.

La sensibilité des instrumens était telle, qu'on pouvait estimer un centième de degré sur les uns et deux à trois centièmes sur les autres.

La valeur d'une des divisions de V était de. 0°,277
Celle de V' était de.................. 0°,223
La variation totale de V a été de....... 0°,47
Celle de V' a été de.................. 0°,45

Deux autres thermomètres *p* et *q* ont varié, dans le même intervalle de temps... { *p* de 0°,23 ; *q* de 0°,30 }

Un cinquième o a varié depuis le 23 novembre 1832 jusqu'au 20 mars 1837, de..... 0°,57
Un sixième a varié aussi depuis le 23 novembre jusqu'au 31 septembre, époque où il été cassé.
Une division de *p* correspondait à 0°,293, une de *q* à 0°,498, une de o à 0°,506.

Les quatre premiers avaient été construits dans le mois d'avril 1832 ; les deux autres ont été soufflés et remplis le 22 novembre 1832.

On n'a rapporté qu'un certain nombre de résultats ; on aurait pu en rapporter un nombre double ou triple : les instrumens dont il est question ont servi dans des expériences qui ont été suivies pendant tout le temps cité; en sorte qu'ils éprouvaient des variations de tempé-

ture qui allaient quelquefois de — 20 à + 20 degrés. Voilà pourquoi il arrivait que la période ascensionnelle était quelquefois stationnaire ou renversée.

Des thermomètres maintenus à une température contante, par exemple ceux qui seraient placés dans une cave profonde, n'éprouveraient, jusqu'à la limite, qu'un mouvement ascensionnel sans oscillations.

Les changemens dans la température de l'atmosphère, suffisent même pour déplacer le zéro. Ainsi, le zéro du thermomètre V avait déjà baissé le 4 juin d'une manière notable. Tous les autres ont présenté un abaissement très appréciable le 23 juin. Il suit de ce dernier résultat, que le zéro d'un thermomètre *baisse en été* et *monte en hiver*. Nous supposons que le mouvement ascensionnel soit arrivé à sa limite et que l'instrument ne serve pas à des expériences.

III. *Déplacement par le changement de température.*

Le zéro du thermomètre se déplace dans le courant des expériences. Si la température est maintenue très basse, il monte ; si la température est maintenue élevée, il baisse ; en sorte que, lorsque l'on prend le point de la glace, puis le point de l'eau bouillante, puis de nouveau le point de la glace, on trouve que celui-ci peut avoir baissé d'une quantité qu'il n'est pas permis de négliger dans des expériences précises, puisque cet abaissement est quelquefois d'un tiers de degré, même pour des thermomètres à petit réservoir.

Je rapporterai des observations faites sur trois thermomètres A E, B et D M.

Le thermomètre A E était fait depuis quelque temps, les deux autres ont été faits en 1832.

Je n'ai pu retrouver la date de leur construction.

Les divisions correspondantes à chaque thermomètre sont les points où s'arrête le mercure dans la glace fondante; tous ces thermomètres ainsi que les précédens étaient terminés par une capacité pleine d'air, de sorte que le réservoir était également pressé à l'extérieur et à l'intérieur.

La réaction moléculaire, après le soufflage et après l'opération de l'ébullition du mercure, était donc la cause du phénomène. Toute la masse du verre étant portée à une température de 300° à 500°, et la portion extérieure étant saisie la première au contact de l'air froid, on conçoit que la partie intérieure se trouvant dans un état de traction relativement à la partie extérieure, celle-ci cède peu. Il résulte d'ailleurs des faits rapportés dans ce mémoire, que la capacité du réservoir doit diminuer avec le temps.

Les divisions rapportées indiquent les points où s'arrêtait le mercure dans la glace fondante :

	Thermom. AE.		Thermom. B.		Thermom. DM.	
	Divis.	Centigr.	Divis.	Centigr.	Divis.	Centigr.
9 novembre 1832. .	23,10 =	0°	8,05 =	0°	30,30 =	0°
Après l'ébull. de l'eau	22,70 =	—0,31	7,80 =	—0,36	30,20 =	—0,06
11 novembre.	22,97 =	—0,20	7,85 =	—0,15	30,60 =	0,18
21 novembre.	23,08 =	—0,04	7,90 =	—0,10	30,62 =	0,19
1 décembre.	23,10 =	0	8,00 =	—0,03	30,72 =	0,23
7 avril 1833	23,20 =	0,08	8,35 =	0,15	30,90 =	0,36
4 avril 1834	23,20 =	0,08	8,10 =	0,05	30,97 =	0,40

Les deux thermomètres A E et B ont varié dans l'in-ervalle.

Le thermomètre D M a toujours eu un mouvement scensionnel.

	Thermom. AE.		Thermom. B.		Thermom. DM.	
	Divis.	Deg.cent.	Divis.	Deg.cent.	Divis.	Deg.cent.
8 juillet 1834. . .	23,20 =	0°,08	8,20 —	0°,10	31,00 =	0°,42
7 avril.	23,45 =	0°,27	8,37 =	0°,21	31,17 =	0°,46
2 octobre	23,42 =	0°,24	8,42 =	0°,24	31,20 =	0°,54
4 septembre 1836.	23,48 =	0°,30	8,42 =	0°,24	cassé.	

Les deux thermomètres A E et B servent pendant un ıois à déterminer des températures comprises entre 30° ; 100°.

	Thermomètre AE.		Thermomètre B.		
	Divis.	Deg. cent.	Divis.	Deg. cent.	
; décembre 1836. .	23,10 =	0°	7,98 =	—0°,07	avant l'ébullit.
	23,02 =	—0,06	7,87 =	—0°,12	après l'ébullit.
ı juin 1837.	23,20 =	0,08	8,20 =	0°,10	
ł juin.	23,38 =	0,20	8,20 =	0°,10	avant l'ébullit.
	22,98 =	—0,12	7,85 =	—0°,15	après l'ébullit.

La valeur d'une division de AE était de..	0,781
Celle de B	0,653
Celle de DM..............................	0,595

On ne doit pas chercher, dans le procédé qui servait à éterminer le zèro, la cause de toutes ces variations, puis-u'il était toujours le même : ce procédé consiste à enve-ɔpper le réservoir et la tige, de glace toujours identique; ɪn la casse en petits fragmens, on la renferme dans une spèce de seau en bois, percé dans le fond de trois ouver-ures étroites ; l'eau provenant de la fusion de la glace 'écoule par ces ouvertures. Sans cette précaution, la

présence du liquide pourrait faire monter le zéro. Le réservoir de chaque thermomètre était séparé du fond par une couche de glace de quatre pouces d'épaisseur; le zéro que fournit la glace de Gentilly est absolument le même que le zéro qu'on obtient avec la glace formée par de l'eau distillée, comme je m'en suis assuré.

Il n'était pas à craindre que la température de la glace ne fût pas celle de la glace fondante. Cette matière dans la glacière était probablement à zéro; d'ailleurs, on la concassait en petits fragmens; le vase était dans un laboratoire où la température était supérieure à zéro. Quand la température de l'atmosphère était de plusieurs degrés au dessous de zéro, et que la glace était sèche, on la laissait dans le laboratoire, jusqu'à ce qu'elle fût devenue humide, ou on la remuait avec de l'eau à la température du laboratoire. Enfin on trouvait constante la position du zéro pendant une heure, à dater de 40 minutes environ. Les réservoirs étaient étroits et cylindriques, le verre en était mince.

Il est donc bien constaté, par les observations précédentes, que le zéro est un point sans cesse oscillant. Il faut donc préalablement s'assurer de sa position, quand on a déterminer des températures fixes; mais cette oscillation n'exerce aucune influence notable dans les expériences où l'on ne veut estimer que des différences de température, puisque la valeur de chaque degré thermométrique ne dépend que de la masse du mercure qui reste absolument la même, et du coefficient de la dilatation du verre, qui ne peut avoir varié d'une quantité appréciable. Dans ces circonstances, on peut donc se dispenser de prendre le zéro.

Tous les thermomètres dont il vient d'être question :aient en verre blanc ordinaire. Je les avais construits our un certain genre d'expériences, et non pour l'appréciation des déplacemens du zéro, sujet dont je ne me uis occupé qu'accidentellement. Néanmoins, les nombres u'ils ont fournis, suffisent pour établir le fait de l'oscilation continuelle du zéro thermométrique : c'est là le oint important dans la question. Si l'on examine les lifférens thermomètres construits par le même souffleur, on verra qu'ils ne marchent pas de la même manière. En ffet, les personnes qui ont travaillé ou vû travailler le erre, savent que deux thermomètres, faits par la même personne, avec la même lampe, peuvent être très différens, c'est-à-dire, que l'un des instrumens pourra avoir té fait sans que le verre du réservoir, à l'exception des points de soudure, ait été à peine chauffé, tandis que l'autre aura été fondu dans toute son étendue.

Il y a la même différence dans l'opération par laquelle on remplit l'instrument de mercure; il arrive quelquefois qu'on doit chauffer à différentes reprises, pendant une journée entière, un thermomètre, sans même expulser tout l'air adhérent aux parois du réservoir. Dans d'autres circonstances, il suffit d'une heure ou deux.

Pour estimer l'influence de l'épaisseur, du souflage, etc., j'ai construit vingt thermomètres dont les uns sont épais, les autres minces; les uns fondus dans toute l'étendue du réservoir, les autres fondus seulement aux points de soudure; les uns privés d'air, les autres pleins de ce fluide; les uns sphériques, les autres cylinlriques : il y en a qui sont soudés depuis dix ans et qui n'ont conséquemment subi que la chaleur de l'ébulli-

tion du mercure. Tous ces instrumens ne sont remplis que depuis peu de temps et déjà les zéros ont monté d'une manière très notable ; mais il faut avoir des résultats d'une année au moins pour en tirer quelque conséquence un peu rationnelle relativement à l'épaisseur, au soufflage, etc.

La science offre déjà des faits qui paraissent d'abord étrangers au sujet qui nous occupe, mais qui y sont néanmoins intimement liés. Pictet (*Biblioth. univers.*, 1816, tom. 1er, pag. 181) trouve qu'une barre de fer de 11 lignes de diamètre et de 101 1/3 pouces de longueur. pressée par 260 liv., ne revient pas exactement à sa longueur primitive, quand le poids est enlevé ; qu'il en est de même quand elle a été chauffée ou refroidie ; elle reste trop longue ou trop courte, après qu'elle est revenue à la température primitive.

Le fait de la rupture d'une barre, sous une charge plus faible que celle à laquelle elle a résisté d'abord, est encore du même genre. On peut encore y rapporter plusieurs observations de M. Savart sur la torsion ; et cet autre fait d'un mémoire du même physicien, savoir : qu'une lame de soufre donne des sons de plus en plus aigus, pendant un certain temps. Tous ces faits ne concourent-ils pas à établir que toutes les fois que les molécules d'un corps solide éprouvent un déplacement par une cause mécanique, comme la pression, l'attraction, ou la torsion ; par une cause physique, comme une élévation ou un abaissement de température, elles ne reprennent pas exactement leurs positions primitive, lorsqu'elles sont soustraites à ces causes ; c'est-à-dire, que si le volume a été diminué ou augmenté d'une manière plus ou moins

considérable par une force quelconque, il reste plus ou moins long-temps diminué ou augmenté après que cette force a cessé d'agir.

Nota. Il n'aurait peut-être pas été sans intérêt d'examiner un thermomètre formé par un réservoir en fer. Je ne suis pas encore parvenu à le disposer convenablement.

Sur l'Huile des Schistes bitumineux, l'Eupion, l'Acide Ampélique et l'Ampéline;

PAR M. AUG. LAURENT,

Ancien élève des mines.

Dans un Mémoire publié dans ces Annales, j'ai déjà donné un aperçu sur l'huile des schistes bitumineux; ayant soumis cette huile à un nouvel examen, j'en ai retiré différens produits qui font le sujet de cette notice.

J'ai distillé, dans une cornue munie d'un thermomètre, quatre à cinq litres d'huile; l'ébullition a commencé vers 100°, et la température s'est élevée d'une manière assez régulière jusqu'à 300°. Comme mon thermomètre n'était pas gradué plus haut, je n'ai pu voir le point d'ébullition de la dernière portion. J'ai fractionné de 20 en 20° les produits, et j'ai cherché inutilement, en les distillant à plusieurs reprises, à obtenir une huile dont le point d'ébullition fût à peu près constant; j'avais une douzaine d'huiles, dont ce point variait de cinq à six degrés, depuis le commencement jusqu'à la fin : cela indique déjà que l'huile de schiste renferme beaucoup de

corps différens; je n'en ai examiné que quelques uns que je distinguerai par leur point d'ébullition.

Huile de 80 *à* 85°.

Cette huile est la plus volatile; pour la purifier, je l'ai agitée à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré, puis je l'ai rectifiée sur de la potasse caustique fondue; elle possède les propriétés suivantes : elle est incolore, très fluide, elle a une odeur particulière empyreumatique qui se rapproche un peu de celle du naphte. Elle produit sur le papier une tache de graisse qui disparaît en peu d'instans. Soumise à vingt degrés au dessous de zéro elle ne se solidifie pas; sa densité = 0,714; elle s'enflamme à distance, à l'approche d'un corps en combustion, et elle brûle avec une belle flamme un peu fuligineuse; elle est volatile sans décomposition.

Le chlore, au soleil, en dégage de l'acide hydrochlorique et il l'épaissit. Les acides sulfurique et hydrochlorique et la potasse sont sans action sur elle : l'acide nitrique froid ne l'altère pas; par l'ébullition, il l'attaque en partie mais difficilement. L'alcool à 33° ne la dissout pas très bien; l'éther s'y mêle en toutes proportions. L'iode s'y dissout et la colore en rose ou en violet. Le caoutchouc s'y gonfle beaucoup, devient gluant, mais il ne se dissout pas; la colophane y est très soluble à chaud, et par l'évaporation à l'air on obtient un vernis.

Si on compare ces propriétés avec celles de l'huile de naphte, on verra qu'elles sont presque entièrement semblables. J'ai désiré donner plus de poids à ce rapprochement, en faisant l'analyse de ce corps qui m'a donné les résultats suivans :

			Huile de naphte (Dumas).		
	I.	II.	I.	II.	Hydrogène bi-carboné.
ne . . .	86,0	85,7	86,4	87,8	86,0
gène .	14,3	14,1	12,7	12,3	14,0
	100,3	99,8	99,1	100,0	100,0

ais été assez disposé à regarder cette huile comme hte, et les schistes bitumineux comme la source ernier; mais sa composition s'en éloigne assez et te à la considérer comme un nouvel hydrogène né.

Huile de 115 *à* 125°.

huile a beaucoup d'analogie avec la précédente. Je illée plusieurs fois avec de l'acide nitrique con- Dans le récipient, j'ai obtenu une huile incolore point d'ébullition variait seulement de 120 à 121°, la cornue il est resté une huile jaunâtre plus pe- ue l'eau.

Huile de 120 *à* 121°.

e huile provient de l'action de l'acide nitrique sur édente; après avoir été purifiée comme la pre- avec l'acide sulfurique et la potasse, elle possède priétés suivantes : elle est incolore, très fluide et u odorante; sa densité est de 0,753 à 12°.

acides nitrique, sulfurique et hydrochlorique sont tion sur elle. Au soleil, le chlore la décompose, il gage de l'acide hydrochlorique; sur deux expé-

riences, il s'est formé une fois quelques petits cristaux qui renfermaient du chlore.

Elle est peu soluble dans l'alcool à 33°, mais très soluble dans l'éther; à l'analyse, elle m'a donné

Carbone.........	86,2
Hydrogène.......	13,6
	99,8

La constance de son point d'ébullition tend à faire regarder cette huile comme un nouvel hydrogène bicarboné.

Huile de 169°.

J'ai cherché si autour de 169°, je n'obtiendrais pas de l'eupion, et j'ai mis à part une huile dont le point d'ébullition variait de 167 à 170°; je l'ai purifiée comme les précédentes par l'acide sulfurique et la potasse, puis je l'ai distillée sur du potassium; je l'ai examinée comparativement avec de l'eupion que M. Boyveau avait eu la bonté de me donner; je n'ai trouvé aucune différence entre ces deux corps; même solubilité dans l'alcool et l'éther; même indifférence pour tous les réactifs, tels que le chlore, les acides sulfurique et nitrique; même coloration par l'iode, même densité, etc.

J'ai fait l'analyse de ces deux produits, celle de l'eupion n'avait pas encore été faite, et j'ai obtenu les résultats suivans :

	Eupion.	Huile à 169°.
Carbone......	85,30	85,60
Hydrogène.....	15,10	14,50
	100,40	100,10

L'eupion existe donc dans l'huile des schistes bitumineux et sa composition fait voir qu'il est probablement isomère avec l'hydrogène bicarboné.

J'ai fait un mélange des différentes huiles dont le point l'ébullition était compris entre 85° et 350° (la paraffine bout environ à cette dernière température), je l'ai agité avec l'acide sulfurique, distillé sur de la potasse, et j'en ai fait l'analyse qui m'a donné

Carbone........	86,50
Hydrogène......	13,50
	100,00

En comparant toutes ces analyses et celle de la paraffine, on voit que les différens corps renfermés dans l'huile de schiste ont, à quelques millièmes près, la composition de l'hydrogène bicarboné.

Acide ampélique.

Cet acide ne s'obtient qu'en très petite quantité, en faisant bouillir, dans une cornue, avec de l'acide nitrique concentré, les huiles dont le point d'ébullition est compris entre 80° et 150°; on concentre la dissolution acide, et par le refroidissement, il se dépose des flocons blancs; on lave ceux-ci avec de l'eau froide, on les dessèche et on les distille.

Cet acide ainsi préparé possède les propriétés suivantes: il est incolore, inodore, presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante n'en dissout pas beaucoup; l'alcool et l'éther le dissolvent très bien; il rougit faiblement le tournesol; il entre en fusion au delà de 260°, et si on con-

tinue à chauffer, il se sublime, en donnant une poudre cristalline composée d'aiguilles microscopiques ; l'acide nitrique ne l'attaque pas ; l'acide sulfurique concentré et chaud le dissout : l'eau le précipite de cette dissolution ; jeté sur un charbon ardent il brûle et se sublime en partie, en répandant une odeur semblable à celle que dégagent, dans la même circonstance, les matières qui ont été azotées par l'acide nitrique.

Il forme avec les alcalis des sels très solubles ; si on étend ceux-ci d'une grande quantité d'eau, l'acide nitrique en précipite l'acide ampélique sous la forme de flocons blancs.

Je n'avais pas assez de cet acide pour en faire l'analyse, mais les caractères que je viens d'indiquer suffisent pour le distinguer de tous ceux qui ont été décrits jusqu'à ce jour.

Ampéline.

Ce composé est assez remarquable, et il se distingue de tous les autres corps par ses propriétés qui le rapprochent des huiles et par sa solubilité dans l'eau.

Pour le préparer, on prend l'huile de schiste dont le point d'ébullition est compris entre 200 et 280°, on l'agite à plusieurs reprises avec l'acide sulfurique concentré; puis on la mêle avec un quinzième ou un vingtième de son volume de potasse caustique en dissolution dans l'eau; on laisse le tout en repos pendant un jour; au bout de ce temps on trouve dans le flacon deux couches, dont l'inférieure aqueuse est plus volumineuse que la dissolution de potasse employée. On décante la couche inférieure et on l'agite avec de l'acide sulfurique faible qui en

sépare une huile qui vient à la surface; on enlève celle-ci avec une pipette, on l'introduit dans un ballon et on la fait légèrement chauffer avec dix à vingt fois son volume d'eau; l'ampéline se dissout, et il se sépare une petite quantité d'huile que l'on rejette; on verse ensuite dans la dissolution aqueuse quelques gouttes d'acide sulfurique et l'ampéline se sépare en venant à la surface. Elle possède une légère teinte brun jaunâtre; bien pure elle serait probablement incolore; elle ressemble à une huile grasse assez fluide; elle est soluble dans l'alcool; l'éther la dissout en toutes proportions; soumise à 20 degrés au dessous de zéro, elle ne se solidifie pas.

L'ampéline se dissout en toutes proportions dans l'eau. Si on la mêle avec quarante à cinquante fois son volume d'eau, la dissolution se comporte d'une manière assez singulière avec les réactifs suivans.

Quelques gouttes d'acide sulfurique, même très étendu, en séparent l'ampéline. L'acide nitrique agit de même.

La potasse et l'ammoniaque troublent légèrement la dissolution dans le premier instant, mais par l'agitation et la chaleur la liqueur s'éclaircit.

Le carbonate d'ammoniaque trouble la dissolution.

Les carbonates de potasse et de soude agissent comme le précédent, mais par la chaleur la liqueur devient limpide.

L'hydrochlorate d'ammoniaque, le chlorure de sodium, le phosphate de soude en séparent l'ampéline.

Si dans une dissolution d'ampéline dans la potasse ou son carbonate, on verse de l'hydrochlorate d'ammoniaque ou de soude, elle s'en sépare aussitôt et elle ne se redissout pas par la chaleur.

L'acide nitrique l'attaque vivement, à l'aide de l'ébul-

lition, et la transforme en une matière visqueuse insoluble ; la dissolution nitrique renferme de l'acide oxalique.

Soumise à la dissolution, l'ampéline se décompose; on obtient dans le récipient de l'eau et une huile limpide et légère; dans la cornue il reste une assez grande quantité de charbon.

L'ampéline s'éloigne de tous les corps connus ; celui dont elle se rapproche le plus par son origine et ses propriétés est la créosote.

Je terminerai en appelant encore une fois l'attention sur l'huile des schistes bitumineux. Il me semble qu'on pourrait l'exploiter avec beaucoup d'avantage, puisque certains schistes en donnent jusqu'à 15 ou 20 pour 100. Cette huile pourait être employée à préparer le gaz de l'éclairage, car elle ne renferme pas d'oxigène et sa composition est semblable à celle de l'hydrogène bicarboné; elle renferme une assez grande quantité de paraffine qu'on pourrait extraire sans frais.

Action du Chlore sur les Hydrochlorates d'Ethérène et de Méthylène;

PAR M. AUG. LAURENT,
Ancien élève des mines.

J'ai annoncé dans un précédent Mémoire que j'attendais l'été afin de voir si, en exposant au soleil un mélange d'éther hydrochlorique et de chlore, je n'obtiendrais pas du chloride carbonique. Je viens de faire cette expérience

et comme elle a complétement répondu à mon attente, je crois devoir indiquer comment j'ai été conduit à prévoir ce résultat.

Deux théories se présentent pour expliquer la formation des éthers; l'une et l'autre se combattent avec des armes égales; si l'action que le chlore exerce sur l'éther hydrochlorique ne tranche pas la difficulté, elle vient au moins donner une preuve de plus en faveur de l'hypothèse qui consiste à regarder les éthers comme des composés formés par la réunion d'un acide avec l'hydrogène bicarboné $C^8 H^8$. Les principales objections que l'on puisse faire à l'autre théorie sont, d'admettre un radical inconnu $C^8 H^{10}$ et de détourner de la série des éthers l'hydrogène bicarboné et la liqueur des Hollandais. M. Dumas a fait voir, dans le temps, qu'il existait divers rapports entre l'essence de térébenthine, le camphre artificiel et le camphre naturel. Ces rapprochemens deviendraient une certitude, si l'on pouvait faire avec l'essence de térébenthine, du camphre ou de l'acide camphorique; eh bien, ce que l'on n'a pas encore pu faire avec l'essence de térébenthine, je l'ai essayé (du moins une réaction analogue) avec l'hydrogène bicarboné.

Représentant l'éther hydrochlorique par la formule $(C^8 H^8 + H^2 Cl^2)$, il devait nécessairement se former par l'action du chlore sur lui un composé rentrant dans la formule générale $C^8 (H, Cl)^8 + H^2 Cl^2$. Le premier terme devait être $C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$, le second $C^8 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$, le troisième $C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2$. Or, j'ai fait voir que tous ces composés se transformaient en chloride carbonique par l'action du chlore au soleil; donc l'éther hydrochlorique devait donner naissance au même corps.

Je me suis même assuré qu'avant de former du chloride carbonique, cet éther donnait à l'ombre naissance à des liqueurs huileuses bien moins volatiles que lui ; et je n'en doute pas, la première de ces huiles doit être la liqueur des Hollandais : car ayant arrêté l'action du chlore, lorsque je présumai que l'éther hydrochlorique était détruit, je fis l'analyse de l'huile qui s'était formée et elle m'a donné la formule suivante à deux centièmes près $C^8 (H^5 Cl^3) + H^2 Cl^2$. Cette huile était un mélange. On peut faire diverses hypothèses et la regarder comme mélange de 1 at. de liqueur des Hollandais avec 1 at. d'hydrochlorate de chlorétherèse $(C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2) + (C^8 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2) = 2 (C^8 H^5 Cl^3 + H^2 Cl^2)$, ou bien comme un mélange de 3 atomes de liqueur des Hollandais avec 1 atome d'hydrochlorate de chlorétherise $3 (C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2) + (C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2 = 4 (C^8 H^5 Cl^3) + H^2 Cl^2)$. Cela ne pouvait pas être autrement ; car quelle que soit l'époque à laquelle on arrêtera le courant de chlore, pourvu qu'il n'y ait pas encore de chloride carbonique formé, on devra toujours trouver à l'analyse un mélange dont la formule sera $C^8 (H, Cl)^8 + H^2 Cl^2$.

L'hydrogène bicarboné et l'éther hydrochlorique donnant naissance aux mêmes composés, appartiennent donc à la même série.

Pour faire le chloride carbonique, j'avais mis dans un flacon, renfermant deux litres de chlore sec, quelques grammes d'éther hydrochlorique ; en portant le mélange au soleil, je vis apparaître aussitôt une flamme rouge sombre et le flacon se brisa en mille morceaux dans mes mains. Les fragmens étaient recouverts d'un dépôt de

charbon. Comme le soleil n'était pas bien ardent, l'explosion n'eut pas lieu de suite, j'eus le temps de voir la flamme commencer à la partie supérieure du flacon et descendre jusqu'au milieu.

Je recommençai l'expérience, mais en laissant réagir le chlore à l'ombre pendant 24 heures; je remplaçai l'acide hydrochlorique formé par du chlore sec et j'exposai le flacon au soleil; j'obtins ainsi du chloride carbonique. En le faisant dissoudre dans l'alcool bouillant, il s'en sépara par le refroidissement sous la forme de feuilles de fougères dont les nervures latérales étaient perpendiculaires à la nervure médiane, et chaque nervure servait de diagonale aux lames carrées qui y étaient déposées.

J'ai voulu savoir si l'équivalent de la liqueur des Hollandais, en se changeant en chloride carbonique, avait subi une division et si l'équivalent de ce dernier n'était pas $(C^4\, Cl^4 + Cl^2)$. Pour cela, j'ai soumis à l'action du chlore l'hydrochlorate de méthylène gazeux; il s'est condensé quelques gouttelettes huileuses que j'ai mises dans un flacon plein de chlore; j'ai exposé celui-ci au soleil; il s'est dégagé un peu d'acide hydrochlorique, mais il ne s'est pas formé de chloride carbonique. Je crois pouvoir en conclure que la formule du chloride carbonique est $C^8\, Cl^8 + Cl^4$, et cela explique très bien pourquoi ce corps présente la singulière anomalie de ne pas se décomposer par l'eau en acide oxalique et en acide hydrochlorique; car si $C^8\, Cl^{12}$ est réellement sa formule, en décomposant l'eau, il ne pourrait donner naissance qu'au composé $C^8\, O^6$ isomérique avec l'acide oxalique, lequel composé ne peut probablement pas exister.

Dans mes tables, jai rangé le chloroforme dans la sé-

rie du méthylène, et puisque l'hydrochlorate ne donne pas de chloride carbonique, le chloroforme n'en doit pas donner non plus ; je m'en suis en effet assuré, en exposant au soleil ce dernier corps sous l'influence du chlore. Comme il se dégage de l'acide hydrochlorique, il doit nécessairement se former un nouveau composé, probablement un chlorure de carbone, que je me propose d'examiner plus tard.

Qu'il me soit permis encore de faire voir les nouveaux faits qui viennent appuyer ma théorie sur les combinaisons organiques.

Les anciennes analyses de l'indigo et de ses dérivés étaient représentées par les formules suivantes :

Indigo blanc..... $C^{45}\ H^{15}\ Az^{3}\ O^{2}$.

Indigo bleu...... $C^{45}\ H^{15}\ Az^{3}\ O^{2} + O$ basique.

Acide indigotique. $C^{45}\ H^{15}\ Az^{3}\ O^{2} + O^{15}$.

Toutes ces formules étaient en opposition directe avec ma théorie, et j'en avais conclu, avant la publication du dernier travail de M. Dumas, que toutes étaient fausses, 1° parce que $C^{45} : H^{15}\ A^{3}\ O^{2} :: 45 : 22$, rapport qui n'est pas simple ; 2° parce que l'indigo bleu renfermant de l'oxigène au delà du radical devait être acide ; et que quelle que soit d'ailleurs la formule de celui-ci, l'indigo blanc ne pouvait être représenté par de l'indigo moins de l'oxigène, parce qu'un corps neutre ne pouvait, en perdant de l'oxigène, donner naissance à un corps jouant plutôt le rôle d'un acide : donc, l'indigo blanc était un hydrure ; 3° enfin, l'acide indigotique ne pouvait être $R\ O^{15}$, parce que ce rapport était trop compliqué.

Les nouvelles analyses de M. Dumas confirment tous ces points de vue ; on trouve en effet pour

L'indigo bleu....... $C^{32} H^{10} Az^2 O^2$.
L'indigo blanc..... $C^{32} H^{10} Az^2 O^2 + H^2$.
Acide indigotique .. $C^{28} H^8 Az^2 O^9$.

Dans le radical C^{32} : $H^{10} Az^2 O^2$ :: 2 : 1.

Si on voulait admettre que le basard seul a produit ces nombres simples, il faudrait bien des milliers de chances avant de tomber sur des rapports aussi simples que ceux qui existent dans tous les radicaux bien connus, tels que le benzoïle, le cimamyle, la glycérine, le cetène, etc.

L'acide indigotique n'appartient plus à cette série parce que l'indigo a formé en même temps de l'acide carbonique. Mais voyons si tel qu'il est on peut en conclure quelque chose pour ou contre ma théorie. Faisant la somme de $H^8 A^2 O^9$, on trouve le rapport de 28 à 28; ce rapport simple, s'il existe, détruit ma théorie, car l'acide indigotique devrait être neutre, puisqu'il ne renfermerait pas d'oxigène au delà du radical. Il est vrai que je puis, en mettant plus ou moins d'oxigène en excès, trouver dans le reste un radical hypothétique en rapport simple; mais l'acide indigotique présente ceci de particulier, que je ne puis trouver un radical en rapport simple, sans faire un acide en rapport compliqué : on peut, en effet, écrire l'acide indigotique de plusieurs manières différentes :

$C^{28} H^8 O^8 + O$ :: 28 : 26 et :: R : 1
$C^{28} H^8 O^7 + O^2$ :: 28 : 24 :: R : 2
$C^{28} H^8 O^6 + O^3$ :: 28 : 22 :: R : 3
$C^{28} H^8 O^5 + O^4$ :: 28 : 20 :: R : 4
$C^{28} H^8 O^4 + O^5$ :: 28 : 18 :: R : 5
$C^{28} H^8 O^3 + O^6$ :: 28 : 16 :: R : 6
$C^{28} H^8 O^2 + O^7$ :: 28 : 14 :: R : 7

Le dernier rapport seul pour le radical est simple, mais il ne l'est plus entre le radical et l'oxigène en excès; et jusqu'ici je n'ai admis dans les acides que 1, 2 ou 3 atomes d'oxigène, au plus, en excès.

Eh bien, je ne recule pas devant ces conséquences, je repousse toutes les subtilités, l'acide indigotique doit renfermer un équivalent de plus; sa formule doit être

$$(C^{28}\ H^{10}\ Az^{2}\ O^{8} + O).$$

J'ai annoncé que l'on trouverait un jour un radical fondamental ayant pour formule $C^{28}\ H^{14}$ et devant donner par les transformations de l'acide benzoïque. M. Pelletier vient récemment de découvrir un nouvel hydrogène carboné dont la formule est $C^{28}\ H^{16}$; ce corps se transforme en acide benzoïque par l'action de l'acide nitrique; si cela est, ma théorie se trouve complétement renversée, ou bien cet hydrogène carboné doit avoir pour formule $C^{28}\ H^{14}$.

On ne m'accusera pas de mettre en doute l'exactitude des chimistes les plus distingués; mes opinions ne peuvent rien sur des faits et n'ont d'influence sur personne. Il vaudrait mieux sans doute répéter les analyses; lorsque je l'ai pu, je l'ai fait; mais tout mon temps se passant à donner des leçons, je puis à peine trouver quelques instans pour travailler : et je n'ai pas le moyen de préparer des corps aussi chers que l'acide indigotique.

Mon ami, M. Laugier, ayant bien voulu mettre à ma disposition de l'essence d'amandes amères, pour continuer mes travaux, j'ai trouvé quatre nouveaux amides qui se rattachent au benzoïle et j'ai fait, avec l'acide sulfurique, trois nouveaux composés, dont l'un acide et les

x autres neutres et isomères ; l'un de ces derniers me
aît être le benzoate d'hydrure de benzoïle, récem-
nt découvert par M. Liebig, en faisant passer du
ore humide sur l'essence d'amandes amères. Je ne
s m'assurer de l'identité de ces deux corps, car je ne
si M. Liebig a décrit les propriétés du benzoate
ydrure ; je n'en connais que l'analyse publiée dans ces
nales.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	762,53	− 0,8		762,45	+ 1,9		762,40	+ 2,6		763,79	+ 0,8		+ 2,8	− 2,7	Beau.	N. N. E. fort.
2	763,88	+ 0,2		762,96	+ 1,7		761,50	+ 1,9		759,33	+ 0,9		+ 2,0	− 0,7	Couvert.	N.
3	761,28	+ 0,4		760,70	+ 1,5		760,66	+ 1,9		760,28	+ 1,0		+ 2,3	− 0,2	Nuageux.	N. N. E.
4	753,01	+ 4,2		754,34	+ 4,6		752,41	+ 4,6		755,98	+ 2,0		+ 5,2	− 0,6	Eclaircies.	N. très fort.
5	759,72	+ 1,0		759,10	+ 3,7		758,14	+ 4,4		756,71	+ 2,4		+ 4,9	− 2,8	Serein.	N.
6	755,53	+ 2,3		755,71	+ 4,4		755,57	+ 5,5		757,02	+ 3,2		+ 5,8	0,0	Couvert.	O.
7	758,20	+ 2,4		758,60	+ 4,6		758,89	+ 4,5		760,91	+ 3,4		+ 5,0	+ 1,1	Eclaircies.	N. N. E.
8	763,58	+ 2,9		763,72	+ 5,8		763,52	+ 6,5		763,96	+ 4,6		+ 6,6	− 0,4	Couvert.	N.
9	763,64	+ 5,5		763,11	+ 8,5		761,56	+ 8,5		760,52	+ 3,0		+ 9,4	+ 3,8	Nuageux.	S. S. O.
10	754,37	+ 3,0		751,27	+ 11,0		748,00	+ 13,6		746,17	+ 8,5		+ 13,9	− 1,3	Vaporeux.	S. S. O.
11	744,71	+ 5,8		744,19	+ 6,4		742,71	+ 6,5		742,31	+ 5,6		+ 7,0	+ 2,3	Pluie.	S. O.
12	744,70	+ 3,2		745,07	+ 7,4		744,48	+ 8,3		746,18	+ 3,0		+ 8,5	+ 1,2	Nuageux.	O. S. O.
13	751,07	+ 2,8		752,00	+ 8,0		753,18	+ 9,0		757,37	+ 4,2		+ 9,7	0,0	Beau.	E. N. E.
14	759,62	+ 4,6		758,99	+ 5,0		758,30	+ 5,2		757,63	+ 4,5		+ 5,2	+ 3,3	Couvert.	N. N. E.
15	756,26	+ 3,6		755,45	+ 5,2		755,55	+ 5,2		755,75	+ 4,4		+ 5,5	+ 1,9	Couvert.	N N. E.
16	758,84	+ 5,5		759,25	+ 7,4		759,27	+ 8,6		760,97	+ 4,4		+ 9,0	+ 3,2	Couvert.	O.
17	762,79	+ 4,2		762,66	+ 5,4		761,71	+ 6,5		761,79	+ 3,7		+ 7,2	0,0	Couvert.	N. N, E.
18	759,50	+ 3,7		759,27	+ 5,8		757,67	+ 6,3		756,86	+ 4,4		+ 6,8	+ 1,1	Très-nuageux.	N. E.
19	754,69	+ 2,5		754,15	+ 2,5		753,57	+ 3,5		753,08	+ 3,0		+ 3,8	+ 2,1	Couvert.	N. N. E.
20	751,98	+ 2,5		751,35	+ 3,8		754,11	+ 4,0		752,88	− 1,5		+ 4,0	− 0,6	Gresil.	N. E.
21	752,07	− 3,1		751,23	− 1,2		750,57	− 1,0		751,34	− 3,1		− 0,2	− 5,5	Couvert.	N. N. E.
22	752,28	− 3,3		752,19	− 1,7		752,06	− 0,5		753,99	− 3,2		− 0,3	− 7,0	Nuageux.	N. E.
23	752,03	− 1,3		750,58	+ 1,5		749,30	+ 0,6		748,60	− 1,5		+ 1,7	− 6,0	Couvert.	S. S. E.
24	747,93	− 2,3		748,48	+ 0,6		748,64	+ 2,2		751,28	− 1,0		+ 2,3	− 5,2	Vaporeux.	N. E.
25	752,42	+ 0,6		752,52	+ 1,9		752,54	+ 2,4		753,67	+ 0,6		+ 3,0	− 3,0	Couvert.	N. O.
26	753,96	+ 4,0		753,25	+ 8,8		753,07	+ 6,1		753,72	+ 2,2		+ 9,2	− 0,6	Couvert.	O.
27	758,17	+ 2,2		758,95	+ 4,3		759,22	+ 5,3		761,60	− 0,4		+ 5,5	− 0,4	Beau.	N, N. O.
28	761,78	+ 4,5		760,92	+ 6,9		759,41	+ 7,7		758,40	+ 0,5		+ 8,3	− 5,0	Serein.	O. S. O.
29	755,22	+ 4,6		753,78	+ 9,0		751,84	+ 10,8		751,32	+ 5,6		+ 11,3	− 2,9	Très vaporeux.	S.
30	750,56	+ 8,4		749,82	+ 12,0		749,42	+ 11,8		748,94	− 6,5		+ 12,0	+ 3,0	Couvert.	S. E.
31	751,37	+ 3,1		752,00	+ 5,3		752,50	+ 5,7		753,96	+ 3,4		+ 5,8	+ 2,0	Couvert.	N. E.
1	759,57	+ 2,1		759,00	+ 4,8		758,26	+ 5,4		758,47	+ 3,0		+ 5,8	− 0,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	754,42	+ 3,8		754,24	+ 5,7		755,95	+ 6,3		754,48	+ 3,6		+ 6,7	+ 1,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 1,814
3	753,44	+ 1,6		753,08	+ 4,3		752,59	+ 4,6		753,35	− 0,3		+ 5,3	− 2,8	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 1,506
	755,81	+ 2,5		755,44	+ 4,9		754,93	+ 5,4		755,43	+ 2,0		+ 5,9	+ 0,6	Moyenne du mois + 2,6.	

Mémoire sur les Températures de la partie solide du Globe, de l'Atmosphère, et du lieu de l'Espace où la Terre se trouve actuellement ;

PAR M. POISSON (1).

Lu à l'Académie des Sciences le 30 janvier 1837.

Je me propose de donner, dans ce Mémoire, un résumé des principaux résultats qui se trouvent dans mon ouvrage intitulé *Théorie mathématique de la chaleur*, d'y ajouter quelques nouvelles remarques, et de rappeler les principes sur lesquels ces résultats sont fondés.

Près de la surface du globe, la température, en chacun de ses points, varie aux différentes heures du jour et aux différens jours de l'année. En considérant ces variations, Fourier a supposé donner la température de la surface même, et s'est borné à en déduire la température à une profondeur aussi donnée : ce qui laissait inconnus les rapports qui doivent exister entre les températures

(1) Nous manquerions à notre premier devoir comme rédacteur d'un journal scientifique, si nous n'insérions pas dans ces Annales un mémoire de physique générale sorti de la plume de M. Poisson ; je crois en même temps que je ne serais pas moins infidèle au mandat que je me suis donné si je ne rendais pas publiques les objections, à mon avis insurmontables, qu'on peut opposer aux vues de l'illustre géomètre. Ces objections, on les trouvera dans un prochain cahier. Ce sera ensuite aux physiciens à prononcer. (Note de M. Arago.)

extérieure et intérieure. Pour déterminer ces rapports, Laplace a pris, pour la température extérieure, celle que marque un thermomètre exposé à l'iar libre et à l'ombre et qui dépend, d'une manière inconnue, de la chaleur de l'air en contact avec l'instrument, de la chaleur rayonnante du sol, de celle de l'atmosphère et même de celle des étoiles. J'ai envisagé le problème sous un autre point de vue, plus conforme à la question physique ; et je me suis proposé de déterminer la température de la terre, à une profondeur et sur une verticale données, d'après la quantité de chaleur solaire qui traverse la surface à chaque instant. En un lieu donné sur cette surface, cette quantité de chaleur varie pendant le jour et l'année, avec l'élévation du soleil sur l'horizon et avec la déclinaison ; je l'ai considérée comme un fonction discontinue du temps, nulle pour tous les instans où le soleil est sous l'horizon, et exprimée, à toutes les autres époques, au moyen de l'angle horaire et de la longitude du soleil ; par les formules connues, j'ai transformé cette fonction discontinue en une série de sinus et de cosinus des multiples de ces deux angles ; et au moyen des formules de mes précédens Mémoires, j'ai ensuite déterminé, pour chaque terme de cette série, la température à une profondeur quelconque : ce qui est la solution complète du problème.

Il en résulte, pour cette température, des séries d'inégalités diurnes, dont les périodes sont d'un jour entier ou d'un sous-multiple du jour, et d'inégalités annuelles dont les temps périodiques comprennent une année ou un sous-multiple de l'année. Sur chaque verticale, le *maximum* de chacune de ces inégalités se propage uni-

formément dans le sens de la profondeur, avec une vitesse qui ne dépend que de la nature du terrain; de sorte que l'intervalle compris entre les époques de ce *maximum*, pour deux points séparés par une distance donnée, est le même et proportionnel à cette distance, en tous les lieux du globe où le terrain est de la même nature. A la surface, l'intervalle qui sépare le *maximum* de l'une de ces inégalités, de celui de l'inégalité correspondante de la chaleur solaire, ne varie pas non plus avec les positions géographiques; mais il dépend à la fois de la nature du terrain et de l'état de la superficie. Il en est de même à l'égard du rapport entre ces deux *maxima*, dont le premier est toujours moindre que le second; mais le long de chaque verticale, le *maximum* de chaque inégalité de température décroît en progression géométrique, quand les profondeurs croissent par des différences égales, et le rapport de cette progression ne dépend que de la nature du terrain. Si l'on considère, sur une même verticale, des inégalités de température dont les périodes sont différentes, leurs expressions montrent que celles qui ont les plus courtes périodes se propagent avec le plus de rapidité et décroissent aussi le plus rapidement. En général, les inégalités diurnes sont insensibles à un mètre de profondeur; les inégalités annuelles disparaissent à la distance d'une vingtaine de mètres de la surface; et vers le tiers de cette distance, celles-ci se réduisent à l'inégalité dont la période comprend l'année entière. A une profondeur de six ou de huit mètres, la température n'offre donc, pendant l'année, qu'un seul *maximum* et un seul *minimum*, qui arrivent à six mois l'un de l'autre et après les époques

de la plus grande et de la moindre chaleur solaire (1). Au delà d'une profondeur d'environ 20 mètres, la température ne varie plus avec le temps, ou du moins elle ne peut plus éprouver que des variations séculaires qui n'ont pas encore été observées.

Sur chaque verticale, les inégalités de température, diurnes et annuelles, sont accompagnées d'un flux de chaleur ascendant ou descendant, dont la grandeur et le sens varient avec le temps et la profondeur. Les amplitudes de ces inégalités et ce flux de chaleur ne sont pas les mêmes à toutes les latitudes ; à l'équateur, par exemple, la partie principale des inégalités annuelles disparaît ; et, conséquemment, la température y doit être à peu près constante, à une profondeur beaucoup moindre qu'en tout autre lieu. Dans la couche extérieure du globe, le flux de chaleur est nul ou insensible parallèlement à la surface.

J'ai désigné, dans les formules de mon ouvrage, par a et b les deux quantités qui doivent être déduites de l'observation, pour chaque lieu de la terre en particulier, et d'où dépendent les époques des *maxima* de toutes les inégalités de température à diverses profondeurs, ainsi que les rapports entre ces *maxima*. En désignant aussi par c la chaleur spécifique de la matière du terrain, rapportée à l'unité de volume, par k la mesure de la conductibilité calorifique de la même matière, par p une quantité relative à l'état de la surface et croissante avec son pouvoir rayonnant, on a

(1) Note A à la fin du mémoire.

$$a^2 = \frac{k}{c}, \quad b = \frac{p}{k}.$$

D'après des expériences faites dans le jardin de l'Observatoire de Paris, et dont les résultats m'ont été communiqués par M. Arago, j'ai trouvé

$$a = 5,11655, \quad b = 1,05719;$$

nombres qui supposent que l'on prenne le mètre pour unité de longueur et l'année pour unité de temps. La quantité b ne serait plus la même à une autre époque, si l'état de la superficie venait à changer par une cause quelconque, et que la surface devînt plus ou moins rayonnante. Si l'une des trois quantités c, k, p était connue, ces valeurs de a et b détermineraient les deux autres; mais aucune observation relative à la loi des températures au dessous de la surface du globe, ne peut faire connaître à la fois ces trois élémens c, k, p. En partant des suppositions les plus vraisemblables sur la composition du sol à l'Observatoire, M. Élie de Beaumont pense que la chaleur spécifique du terrain, rapportée au volume, et celle de l'eau étant prise pour unité, a pour valeur

$$c = 0,5614,$$

c'est-à-dire que la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un mètre cube de ce terrain, élèverait d'à peu près $\frac{56}{100}$ de degré, celle d'un pareil volume d'eau, et fondrait, par conséquent, $\frac{56}{7500}$ d'un mètre cube, ou environ 7 kilogrammes et demi de glace à zéro.

Quand les valeurs de a et b, relatives à un lieu déter-

miné, ont été déduites de l'observation, et que la chaleur spécifique c est aussi connue, la quantité de chaleur solaire qui parvient en ce lieu à travers l'atmosphère, et qui pénètre dans l'intérieur de la terre, peut se conclure de la manière suivante, de la variation totale de température pendant l'année, c'est-à-dire de l'excès du *maximum* annuel sur le *minimum*, à une profondeur où les inégalités diurnes ont disparu. Soit h une certaine température exprimée par une formule de la page 497 de mon ouvrage, qui contient diverses quantités données, et particulièrement cet excès de température observé à une profondeur connue. Désignons par θ l'angle compris entre la droite qui va du soleil au lieu de l'observation, et la verticale en ce point de la terre. En un temps t, assez court pour que θ ne varie pas sensiblement, soit γ la quantité de chaleur solaire, qui tombe en ce même point sur l'unité de surface, égale au mètre carré. Soit aussi $\epsilon\gamma$ la portion de cette quantité de chaleur qui n'est pas réfléchie et pénètre dans l'intérieur de la terre, de sorte que la fraction ϵ représente le pouvoir absorbant de la surface relatif à la chaleur solaire. La quantité p étant la même que plus haut, on aura

$$\epsilon\gamma = \pi pht \,.\, \cos\theta,$$

en vertu d'une formule de la page 480, dans laquelle h représente le produit de la quantité désignée par la même lettre à la page 497 et du rapport π de la circonférence au diamètre. A cause de

$$p = a^2bc,$$

il en résultera donc

$$\epsilon\gamma = a^2bcht \, . \cos \theta,$$

ur la quantité de chaleur demandée.

Si l'on désigne par ω un élément infiniment petit de la rface de la terre le produit $\gamma\omega$ exprimera la quantité de aleur solaire qui tombe sur ω pendant le temps t. Elle ra proportionnelle à la projection $\omega \cos \theta$ de cet élément r un plan perpendiculaire à la droite, menée de ce int du globe au soleil ; par conséquent, si l'on reçoit la aleur du soleil sur divers plans inclinés, les quantités chaleur incidente seront entre elles comme les projecns de ces surfaces planes, sur le plan perpendiculaire a direction des rayons solaires ; donc aussi la chaleur :idente, pendant le temps t, sur une sphère, comme la ule d'un thermomètre, entièrement plongée dans ces yons, se déduira de la valeur de $\gamma\omega$, en y remplaçant la ojection $\omega \cos \theta$ d'un élément quelconque, par celle de surface entière d'un hémisphère, ou par la surface d'un and cercle. En représentant cette surface par s, et par a quantité de chaleur incidente, nous aurons donc

$$I = \frac{\pi}{\epsilon} a^2bchts.$$

usage de cette formule exigera que l'on connaisse la leur de ϵ, relative au même lieu pour lequel les autres antités a, b, c, h, auront été déterminées ; mais si la rface de la sphère a le même pouvoir absorbant que lle de la terre, on connaîtra la quantité $I\epsilon$ de la chaleur sorbée, indépendamment de cette valeur de ϵ.

L'intensité moyenne de la chaleur solaire, en un lieu terminé et pendant l'année entière, a pour mesure

cette valeur de I, rapportée aux unités de temps et de surface. Cette intensité relative à chaque instant variera avec l'état et l'épaisseur de la couche atmosphérique que les rayons du soleil devront traverser pour arriver au lieu de l'observation : elle sera plus élevée, quand l'air se trouvera moins chargé de vapeurs, et aux époques du jour et de l'année où la couche atmosphérique aura moins d'épaisseur; elle ne sera pas non plus la même en deux lieux différens, soit à cause de l'inégalité de cette épaisseur, soit à raison de la sérénité plus ou moins parfaite de l'air; et comme c'est à la quantité variable de la chaleur incidente qu'est due la différence entre les températures marquées par deux thermomètres exposés aux rayons du soleil, en même temps et dans le même lieu, dont l'un absorbe toute la chaleur solaire et l'autre la réfléchit en entier, il s'ensuit que cette différence ne sera pas égale dans toutes les parties du globe, et qu'elle devra être plus grande dans les régions et aux instans où le ciel est le plus pur et où la couche atmosphérique est traversée le moins obliquement par les rayons solaires.

En employant les moyennes des expériences faites à l'Observatoire, pendant quatre années consécutives et à des profondeurs différentes, on trouve

$$h = 35^{\circ},924;$$

quantité qui se rapporte, par conséquent, à l'état moyen de l'atmosphère pendant ces quatre années et qu'on peut regarder comme la valeur de h relative au climat de Paris. En faisant usage, en outre, des valeurs précédentes de a, b, c, il vient

[redacted]

$$I = \frac{ts}{\epsilon}(1753^{\circ}5),$$

pour la mesure de la chaleur incidente, pendant un temps t, et sur une surface s perpendiculaire à la direction des rayons solaires, c'est-à-dire pour le nombre de degrés dont cette chaleur pourrait élever la température d'un mètre cube d'eau. En la divisant par 75, et la multipliant par 1000000, on aura exprimé en grammes, le poids de la quantité de glace à zéro, que cette chaleur pourrait fondre. L'année étant ici l'unité de temps, si l'on prend pour t une minute, il faudra faire

$$t = \frac{1}{365,25.24\,.\,60};$$

et si l'on prend pour s l'unité de surface, on en conclut

$$\frac{1}{\epsilon}(44^{g},453),$$

pour la quantité de glace que pourrait fondre la chaleur solaire qui tombe perpendiculairement sur un mètre carré, pendant une minute. Quant à la fraction ϵ que cette quantité renferme, elle se rapporte à l'état de la surface dans le jardin de l'Observatoire et nous serait difficile à évaluer. Si l'on suppose, par exemple, qu'elle soit peu différente de l'unité, la quantité de glace dont il s'agit sera d'environ une cinquantaine de grammes. Dans les circonstances atmosphériques les plus favorables, à midi et au solstice d'été, M. Pouillet a trouvé, par des expériences directes, 68° au lieu du nombre $44^{g},453$, divisé par ϵ, que nous obtenons, et qui est plus petit, comme

cela doit être, puisqu'il répond à l'état moyen de l'atmosphère, à toutes les heures du jour et pendant l'année entière.

La quantité I de chaleur incidente, qui se rapporte au climat et à la latitude de Paris, peut être prise approximativement pour la moyenne des valeurs de cet élément, dans toutes les régions du globe. Alors, en rapportant cette quantité I à la surface entière de la terre, et prenant en conséquence pour s, l'aire d'un grand cercle, cette quantité totale de chaleur incidente sera la même à tous les instans ; on pourra donc prendre pour t l'année entière ou l'unité de temps ; et si l'on désigne par σ la surface de la terre, on aura

$$s = \frac{1}{4}\sigma, \quad t = 1, \quad I = \frac{\pi a^2 bch}{4\epsilon} \cdot \sigma.$$

Le coefficient de σ dans cette formule exprimera la hauteur en mètres d'une couche d'eau recouvrant toute la surface du globe dont la température pourrait être élevée d'un degré par la chaleur que le soleil envoie chaque année à la terre entière à travers l'atmosphère. En désignant par G l'épaisseur de la couche de glace recouvrant aussi toute la terre que cette chaleur pourrait fondre, G se déduira du coefficient de σ en le divisant par 75 ; ce qui donne

$$G = \frac{a^2 bch}{300\,\epsilon} ;$$

et d'après les valeurs précédentes de a, b, c, h, on aura

$$G = \frac{1}{\epsilon}(5^m,845),$$

c'est-à-dire, environ 7 à 8 mètres, si l'on suppose que ϵ diffère peu de l'unité. Par le rayonnement à travers sa surface, la terre envoie chaque année au dehors une quantité de chaleur égale à celle qu'elle a reçue du soleil et qu'elle a absorbée; et cet équilibre a lieu, non seulement pour la surface entière du globe, mais aussi, à très peu près, pour chacun de ses points en particulier.

Quoique les variations de la chaleur solaire ne soient plus sensibles à la profondeur d'une vingtaine de mètres, cependant elle ne s'arrête pas à cette limite, ni à aucune autre; et dans un temps suffisamment prolongé, elle a dû pénétrer dans la masse entière de la terre et jusqu'à son centre. La quantité dont elle augmente la température de ses différens points n'est pas la même sur tous les rayons; elle varie aussi sur chaque rayon, avec la distance au centre; mais cette variation ne devient sensible qu'à de grandes distances de la surface, qui surpassent toutes les profondeurs où il est possible d'atteindre. A la surface et aux profondeurs accessibles, l'augmentation de la température moyenne, due à la chaleur solaire, est le produit de la température que j'ai désignée par h, et d'un facteur Q qui n'est fonction que de la latitude et de l'obliquité de l'écliptique; au centre, l'effet de la chaleur solaire est égal à la moyenne des valeurs de h Q relatives à toute la surface. Le facteur Q s'exprime par des fonctions elliptiques; au moyen des tables de Legendre, j'en ai calculé les valeurs numériques, pour la latitude de Paris et à l'équateur; et je les ai trouvées très peu différentes de $\frac{2}{3}$ et de $\frac{24}{25}$: aux pôles, ce facteur doit être remplacé par le sinus de l'obliquité de l'écliptique, à peu près égal à $\frac{2}{5}$. D'après la valeur précédente de h, l'aug-

mentation de température, due à la chaleur solaire, est donc à Paris d'environ 24°; à l'équateur, elle doit surpasser 33°, et aux pôles, être moindre que 14°, si la valeur de h, comme il y a lieu de le croire, est plus petite aux pôles que dans nos climats et plus grande à l'équateur.

L'observation nous a appris, depuis long-temps, que la température des lieux profonds augmente avec la distance à la surface de la terre, et à peu près uniformément sur chaque verticale; de sorte qu'en désignant par u la température à une profondeur x, d'une vingtaine de mètres et au delà, on a

$$u = f + gx;$$

f et g étant des quantités indépendantes de x, qui devront être déterminées par l'expérience pour chaque localité: la première exprime, à très peu près, la température moyenne de la surface; la seconde est l'accroissement de température pour chaque mètre d'augmentation dans la profondeur x, si l'on prend le mètre pour unité de longueur.

D'après des expériences faites à Genève, par MM. A. Delarive et Marcet avec un grand soin, et étendues jusqu'à la profondeur de 225^m, on a

$$f = 10°,140, \quad g = 0°,0307;$$

ce qui répond à un degré d'accroissement pour environ 32 mètres et demi de profondeur. A Paris, la température des caves de l'Observatoire, à 28 mètres de profondeur, est de 11°,834; dans un puits foré, peu éloigné de l'Observatoire, M. Arago a trouvé une température de

10° à la profondeur de 248ᵐ, et de 22°,2 à la profondeur de 298ᵐ ; ce qui fait, en en retranchant la température et la profondeur des caves, 8°,166 et 10°,366 pour 220ᵐ et 270ᵐ, c'est-à-dire, 0°,0371 ou 0°0384, pour l'accroissement de température, correspondant à chaque mètre de profondeur. En prenant la moyenne de ces deux valeurs, on aura donc

$$g = 0°,0377;$$

quantité plus grande qu'à Genève, dans le rapport de cinq à quatre, et qui répond à un degré pour environ 26ᵐ de profondeur. En même temps, on aura à Paris

$$f = 11,834 - 28\,(0°,0377) = 10°,778.$$

Mais, si l'on veut conclure de cette valeur de f, la température moyenne de la surface au même lieu, il faut, pour plus d'exactitude, en retrancher une petite quantité dont la valeur est 0°,267 : ce qui donne 10°,511, pour cette température moyenne; laquelle diffère très peu de la température climatérique 10°,822, c'est-à-dire de la température moyenne, marquée par un thermomètre exposé à l'ombre et à l'air libre, que M. Bouvard a déduite de 29 années consécutives d'observations. En faisant subir la même correction à la valeur de f qui a lieu à Genève, on a 10°,140, — 0°,267, ou 9°,873, pour la température moyenne de la surface : ce qui diffère aussi fort peu de la température climatérique de cette ville, que M. A. Delarive évalue à 10°,07, en faisant concourir à sa détermination les observations des dernières années. A l'équateur et en d'autres lieux, on trouve également

dre inadmissible : je crois avoir montré comment la terre a dû perdre depuis long-temps toute la chaleur provenant de son état primitif; et de nouvelles réflexions m'ayant confirmé dans cette opinion, je vais la présenter ici avec plus de précision et d'assurance que je ne l'avais fait d'abord.

La forme à peu près sphérique de la terre et des planètes, et leur aplatissement aux pôles de rotation, ne permettent pas de douter qu'elles n'aient été originairement fluides. Dans le problème qui a pour objet de déterminer la figure de ces corps, les géomètres les considèrent, en effet, comme des masses liquides, composées de couches dont chacune a la même densité dans toute son étendue, qui tournent toutes autour d'un même axe de direction constante avec une vitesse connue et aussi constante. La densité décroît d'une couche à une autre, en allant du centre à la surface, soit à cause que ces couches hétérogènes ont des densités propres et sont regardées comme incompressibles, et que les plus denses se sont portées vers le centre pour la stabilité du système; ou bien, soit parce que, d'après une idée de D. Bernouilli, reproduite par Th. Young, toutes ces couches sont formées d'un liquide homogène susceptible d'un certain degré de compression, et dont la densité croît en conséquence, en se rapprochant du centre, à raison de la pression aussi croissante que ce liquide exerce sur lui-même. Dans l'un et l'autre cas, on suppose que la masse entière du liquide est parvenue, après de nombreuses oscillations, à une figure permanente, que l'on détermine dans cet état de fluidité, et que le liquide a conservée ensuite en se solidifiant. La solution de ce problème d'hydrosta-

[redacted]

que n'exige pas que l'on connaisse la température du liquide; mais maintenant, si l'on suppose qu'elle soit très élevée et beaucoup supérieure à la température de l'espace, au lieu où la planète se trouve, on ne voit pas quelle peut être la pression extérieure qui empêche le liquide de se dilater et de se réduire en vapeur, au lieu de passer au contraire à l'état solide; et s'il était possible que les couches voisines de la surface eussent commencé à se solidifier, avant que les couches intérieures eussent perdu leur chaleur initiale, on ne voit pas non plus comment celles-ci, par leur tendance à se dilater, dont on connaît toute la puissance, n'auraient pas brisé l'enveloppe solide extérieure, à mesure qu'elle se serait formée. Observons d'ailleurs que cette haute température de la planète à l'état liquide, est une supposition gratuite dont il serait difficile de trouver aucune explication. A la vérité, dans le cas où le corps est d'abord un liquide plus ou moins compressible, dont les couches augmentent de densité en allant de la surface au centre et finissent même par se solidifier, à raison des pressions qu'elles supportent; cette condensation et ce changement d'état ont pu développer une grande quantité de chaleur; mais il faut remarquer que dans cette manière de voir, la solidification commencerait vraisemblablement par les couches centrales : le noyau devenu solide serait un foyer de chaleur qui échaufferait la couche adjacente, encore à l'état liquide; la densité de cette couche diminuerait; elle s'élèverait donc et se trouverait remplacée par une nouvelle couche qui s'échaufferait de même en se solidifiant, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la masse entière ait passé à l'état solide. On conçoit donc que le noyau

mum de densité. Dans cette position du cylindre, le poids du fluide n'aurait aucune influence et la pression serait la même dans toute sa masse; mais si l'on relevait le cylindre et qu'on le plaçât verticalement sur une de ses deux bases, le poids des couches fluides produirait une pression croissante dans le sens de la pesanteur, qui s'ajouterait à la précédente; en vertu de cet accroissement de pression, les couches fluides se liquéfieraient successivement de bas en haut et presque en totalité : le mouvement de chaque couche, pendant qu'elle descend, serait difficile à déterminer; mais le temps qu'il durerait suffirait certainement pour que la chaleur latente de la vapeur liquéfiée s'échappât sous forme rayonnante, en supposant que les parois du cylindre, ou seulement son couvercle supérieur, n'opposassent aucun obstacle à ce rayonnement ou fussent tout-à-fait perméables à la chaleur rayonnante; et de cette manière, l'eau provenant de la vapeur ne serait point échauffée et aurait conservé la température extérieure.

En renonçant donc à la chaleur d'origine pour rendre raison de l'élévation de température des lieux profonds, j'ai proposé une autre explication de ce phénomène, fondée sur une cause dont l'existence est certaine et qui peut certainement produire un effet semblable à celui que l'on observe. Cette cause est l'inégalité de chaleur des régions de l'espace que la terre traverse, en s'y mouvant avec le soleil et tout le système planétaire, avec une vitesse que l'observation n'a pas encore fait connaître. La température d'un lieu quelconque de l'espace, ou celle que marquerait un thermomètre placé en ce point, est produite par la chaleur rayonnante qui vient s'y croi-

ser en tous sens et qui émane des différentes étoiles. Ces astres forment autour de chaque point de l'espace une enceinte immense, mais fermée de toutes parts; car en menant de ce point, suivant une direction quelconque, une droite indéfiniment prolongée, elle finira toujours par rencontrer une étoile visible ou invisible. Or, quelles que soient sa forme et ses dimensions, si cette enceinte avait partout la même température, celle de l'espace serait aussi partout la même; mais il n'en est pas ainsi: la chaleur propre de chaque étoile, aussi bien que sa lumière, est entretenue par une cause particulière, et ces corps incandescens ne tardent pas à prendre une même température, par l'effet d'un échange continuel de chaleur rayonnante. Cela étant, la température de l'espace varie donc d'un point à un autre; mais à raison de l'immensité de l'enceinte stellaire, il faut, pour que cette variation soit sensible, qu'il s'agisse de deux points séparés par une très grande distance. Dans l'étendue du déplacement annuel de la terre, la température de l'espace sera sensiblement égale; au contraire, celle des régions éloignées que le soleil et les planètes parcourent dans leur mouvement commun, ne sera pas constamment la même; et la terre, comme chacune des autres planètes, éprouvera des variations correspondantes de chaleur. Toutefois, à cause de la grandeur de sa masse, on conçoit qu'en passant d'un lieu plus chaud dans un lieu plus froid, notre globe n'aura pas perdu dans la seconde région, toute la chaleur qu'il avait prise dans la première; et semblable à un corps d'un volume considérable, qu'on transporterait de l'équateur dans nos climats, la terre, arrivée dans la région plus froide, présentera, comme

où l'observe effectivement, une température croissante à partir de sa surface. Le contraire aura lieu, lorsque la terre, par suite de son mouvement dans l'espace, passera d'une région plus froide dans une région d'une température plus élevée.

Nous ne pouvons connaître ni les grandeurs, ni les périodes de ces variations de température; mais comme toutes les inégalités à longues périodes, comme celle qui proviendrait, par exemple, du déplacement séculaire de l'écliptique, si elle était sensible, ces variations s'étendront jusqu'à de très grandes profondeurs, mais non pas jusqu'au centre de la terre, ni peut-être même jusqu'à une distance de la surface qui soit une partie considérable du rayon : l'accroissement ou le décroissement de température dans le sens vertical dont elles seront accompagnées, subsistera jusqu'à une distance bien plus grande que toutes les profondeurs accessibles; à cette distance, il atteindra son *maximum*; au delà, il se changera en un décroissement ou un accroissement et disparaîtra ensuite complétement. On peut faire, sur les inégalités de température des régions de l'espace que la terre traverse, une infinité d'hypothèses différentes qui ne seront que des exemples de calcul, propres seulement à montrer comment ces inégalités doivent influer sur la température de la couche extérieure du globe; pour que cette influence soit sensible, il faudra et il suffira, en général, que le *maximum* et le *minimum* consécutifs de la chaleur de l'espace diffèrent beaucoup l'un de l'autre, et qu'ils soient séparés par un très long intervalle de temps.

D'après l'exemple que j'ai choisi arbitrairement dans

mon ouvrage, la température de l'espace en un million
d'années, passerait de + 100° à — 100°, et reviendrait
de — 100° à + 100°; et si l'on supposait de plus qu'elle
fût maintenant à son *minimum*, il en résulterait à l'épo-
que actuelle, un accroissement de température de la terre,
à partir de sa surface, à peu près égal à celui que l'on
observe. Cet accroissement serait sensiblement uniforme
jusqu'à toutes les profondeurs accessibles; il varierait
ensuite; et à une profondeur d'environ 7000 mètres, la
température du globe atteindrait son *maximum* et sur-
passerait d'environ 107° celle de la superficie; au delà
elle diminuerait, de sorte que vers 60000 mètres de dis-
tance à la surface, l'influence de l'inégalité de tempéra-
ture de l'espace aurait entièrement disparu. Dans ce même
exemple, la température de la surface du globe il y a
5000 siècles, surpassait celle qui a lieu aujourd'hui, d'un
peu moins de 200°, et il en serait de même, quand 5000
siècles se seront encore écoulés : ce qui a rendu et ren-
drait de nouveau la terre inhabitable à l'espèce humaine;
mais 500 siècles avant et 500 siècles après l'époque où
nous vivons, cette température de la surface n'excéde-
rait que d'à peu près 5° celle que nous observons.

Telle est, dans mon opinion, la cause véritable de
l'augmentation de température qui a lieu sur chaque
verticale à mesure que l'on s'abaisse au dessous de la
surface du globe. Dans cette théorie, la température
moyenne de la superficie varie avec une extrême lenteur,
mais incomparablement moindre que la partie de la tem-
pérature qui serait due à la chaleur d'origine, si elle était
encore sensible à l'époque actuelle. De plus, cette varia-
tion est alternative et peut ainsi concourir à l'explication

des révolutions que la couche extérieure du globe a subies; au lieu que la partie de la température qui pourrait être due à l'autre cause, diminue continuellement et sans alternative. Si l'accroissement observé dans le sens de la profondeur, provenait réellement de la chaleur d'origine, il s'ensuivrait qu'à l'époque actuelle cette chaleur initiale augmenterait la température de la surface même d'une petite fraction de degré; mais pour que cette petite augmentation se réduisît à moitié, par exemple, il faudrait qu'il s'écoulât plus de mille millions de siècles; et si l'on voulait remonter à une époque où elle pouvait être assez considérable pour influer sur les phénomènes géologiques, on devrait rétrograder d'un nombre de siècles qui effraie l'imagination la plus hardie, quelle que soit d'ailleurs l'idée qu'on puisse avoir de l'ancienneté de notre planète.

Maintenant, à une profondeur x, sur une verticale déterminée, désignons par v la partie de la température de la terre qui est due soit à la chaleur d'origine, si l'on veut qu'elle n'ait pas encore entièrement disparu, soit dans notre opinion à la chaleur que la terre apporte de la région de l'espace qu'elle a quittée. On aura

$$v = l + gx;$$

g et l étant des quantités indépendantes de x, dont la première est la même que dans l'expression de u citée plus haut, et la seconde exprime la fraction de degré dont l'une ou l'autre de ces deux sortes de chaleurs augmente actuellement la température de la surface, au lieu que l'on considère. Dans le cas de la chaleur d'origine, cette valeur de v, croissant uniformément avec x, subsis-

tera à toute profondeur très petite, eu égard au rayon de la terre ; dans l'autre cas, il n'est pas impossible que cet accroissement cesse d'être uniforme à des profondeurs accessibles ; si donc, en creusant dans un terrain homogène, on trouvait que l'augmentation de température s'écarte notablement de l'uniformité, ce serait une preuve directe et indépendante des raisons qui viennent d'être exposées, que ce phénomène n'est pas dû à la chaleur initiale du globe, tandis qu'il n'y aurait rien à en conclure contre l'explication que nous en avons donnée. Dans les deux cas, les quantités g et l varient avec le temps ; dans le premier, elles décroissent, suivant une même progression géométrique dont le rapport diffère excessivement peu de l'unité ; dans le second, les lois de leurs variations nous sont inconnues ; mais elles sont beaucoup moins lentes, et il ne serait pas non plus impossible que ces variations fussent rendues sensibles par des observations anciennes et modernes sur les climats, séparés par exemple par un intervalle d'une vingtaine de siècles.

Dans toute hypothèse, ces deux quantités g et l sont toujours liées entre elles par l'équation

$$g = bl,$$

dans laquelle b est la même quantité que plus haut, et qui servira à déterminer l, lorsque l'observation aura fait connaître la valeur de g, et que l'on connaîtra aussi celle de b. A Paris, on a

$$g = 0°,0377, \quad b = 1,05719;$$

d'où l'on tire

$$l = 0°,0357,$$

ou à peu près un 30e de degré. La théorie montre aussi que la quantité g ne dépend que de la nature du terrain et nullement de l'état de la superficie, du moins quand cette quantité provient de la chaleur initiale du globe, et que l'état de sa surface est supposé invariable : déterminer les lois du refroidissement d'un corps, dans le cas où le pouvoir rayonnant de la surface varie avec le temps, est un problème que l'on n'a pas encore résolu.

En vertu de cette température v, croissante avec la profondeur, il se produit à travers la surface et de dedans en dehors, un flux de chaleur dont l'expression est $k\dfrac{dv}{dx}$, ou kg ; le facteur k désignant, comme plus haut, la conductibilité de la matière du terrain. On a d'ailleurs

$$k = a^2 c,$$

et à l'Observatoire de Paris

$$a = 5,11655, \quad c = 0,5614.$$

De cette valeur de la chaleur spécifique c que M. Elie de Beaumont a supposée, et en prenant un 30e de mètre pour la valeur de g, il a conclu que le flux de chaleur qui a lieu à travers un mètre carré et pendant une année serait capable de fondre une couche de glace à zéro, qui aurait ce mètre carré pour base et 0^m,0065 d'épaisseur.

En un lieu quelconque de la terre, la température moyenne de la surface que nous avons désignée par f, se compose d'un terme provenant de la chaleur solaire, qui a aussi été représenté plus haut par le produit hQ ; de la fraction de degré que l'on vient de désigner par l ; d'un terme dû à la chaleur rayonnante des étoiles, par-

venue à cette surface à travers l'atmosphère; et d'un autre terme provenant de la chaleur rayonnante de l'atmosphère. Si l'on représente ces deux derniers termes respectivement par ζ et ψ, on aura donc

$$f = hQ + l + \zeta + \psi.$$

En retranchant de f, les quantités hQ et l, et appelant ρ le reste, il en résultera

$$\rho = \zeta + \psi;$$

et cette température ρ sera celle qui aurait lieu, si le soleil n'existait pas et que la terre eût perdu toute sa chaleur initiale. Ses deux parties ζ et ψ, d'origine différente, sont les températures que devraient avoir tous les points d'une enceinte hémisphérique, située au dessus du plan tangent à la surface du globe, au point que l'on considère, pour envoyer à ce point les quantités de chaleur qu'il reçoit effectivement des étoiles et de l'atmosphère; il importe de les distinguer l'une de l'autre et de les examiner séparément.

Supposons d'abord que la terre n'ait pas d'atmosphère et que la température de l'espace soit partout la même. Après un intervalle de temps suffisamment prolongé, ce corps solide prendra cette température dans toute sa masse. Recouvrons ensuite sa surface d'une couche liquide ou solide, susceptible de se réduire en gaz à une température déterminée. Si cette température est supérieure à ζ, cette réduction n'aura pas lieu, la couche additive prendra la température ζ de la terre et de l'espace et rien ne sera changé. Lorsque au contraire la température ζ surpassera celle où cette couche doit se réduire en

gaz, elle s'y réduira effectivement et formera une atmosphère limitée autour de la terre. Supposons encore que ce fluide soit dépourvu de la faculté de rayonner et de celle d'absorber la chaleur rayonnante, soit de la terre, soit des étoiles; en sorte qu'il ne s'échauffe que par le contact avec la terre, et par la communication de proche en proche dans toute sa hauteur. Alors, la terre conservera la température ζ; à sa surface, celle de l'air sera aussi égale à ζ; puis elle décroîtra jusqu'à la limite supérieure de l'atmosphère où elle devra être telle que l'air ait perdu toute sa force élastique et se soit liquéfié. A raison du poids des couches atmosphériques, leur densité décroîtra aussi en allant de bas en haut, et il sera facile de former les deux équations différentielles d'où dépendent les lois de décroissement de cette densité et de la température. En effet, on appliquera à une colonne d'air qui s'appuie à la surface du globe et se termine à la limite de l'atmosphère, l'équation relative aux températures permanentes d'une barre hétérogène, dont les deux températures extrêmes sont données; l'une étant la température du globe et l'autre celle de la liquéfaction de l'air à cette limite. La seconde équation sera fournie par la condition générale de l'équilibre du fluide, suivant laquelle la différence des forces élastiques de deux couches séparées par une troisième, doit être égale au poids de celle-ci. Mais si nous rendons à l'air la faculté de rayonner et d'absorber une partie de la chaleur rayonnante de la terre, et si nous continuons de supposer, pour ne pas compliquer la question, qu'il n'absorbe pas celle des étoiles, la terre recevra toujours de l'enceinte stellaire, la même quantité de chaleur qu'auparavant : ce qui

n'empêchera pas sa température de s'abaisser au dessous de ζ, à raison de l'échange de chaleur qui aura lieu entre ce corps et les couches atmosphériques, éloignées de sa surface, dont les températures sont moindres que ζ. Quant aux lois de sa densité et de sa température dans toute la hauteur de l'atmosphère, ce serait un problème très difficile de les déterminer en ayant égard à l'absorption et au rayonnement; et il ne sera pas même aisé de dire si sa densité et sa température moyennes augmenteront ou diminueront, et si cette masse fluide s'étendra ou se rétrécira, par l'effet combiné de l'échange de chaleur rayonnante avec la terre et de l'abaissement de la température de l'air en contact avec la surface du globe, devenue plus froide. Toutefois, dans le cas que nous considérons, la température ψ, qui a cet échange pour origine, sera certainement négative, puisque l'effet de cet échange mutuel doit être de diminuer la température ρ de la terre à sa surface et de la rendre moindre que ζ.

Dans la nature, les températures ζ et ψ dépendent de l'inégalité qui peut avoir lieu entre les quantités de chaleur stellaire, émanées des différentes régions du ciel; de l'absorption qu'elles éprouvent en traversant l'atmosphère; de l'inégal échauffement des parties de cette masse fluide par la chaleur solaire, etc. Leur somme $\zeta+\psi$ est déterminée de la manière la plus générale, par l'équation (10) de la page 472 de mon ouvrage, où elle est désignée par ξ; mais pour déduire de cette équation la valeur numérique de ξ, à une époque et en un lieu déterminés, nous manquons des données nécessaires, soit sur la différence du rayonnement des étoiles, soit sur la

constitution de notre atmosphère et le pouvoir absorbant du fluide qui la compose.

En ce qui concerne la chaleur stellaire, il y a lieu de penser que toutes les régions du ciel ne nous envoient pas des quantités égales de chaleur : si l'on imagine un cône extrêmement aigu, qui ait son sommet en un point de la surface du globe, et qui se prolonge jusqu'aux étoiles ; à raison de leur immense distance de la terre, ce cône en renfermera un très grand nombre, et c'est la moyenne des quantités de chaleur qu'elles émettront dans le sens de ce rayon conique que je prends pour l'intensité de la chaleur stellaire dans cette direction ; or, il serait hors de toute vraisemblance que cette intensité demeurât la même, en faisant tourner le cône suivant toutes les directions autour de son sommet, comme aussi en déplaçant ce sommet et le transportant d'un point à un autre de la surface du globe : toutefois des expériences très délicates pourraient seules nous faire connaître quelles sont les parties du ciel où le rayonnement stellaire a la plus grande ou la moindre intensité ; et jusqu'à présent, l'observation ne nous a rien appris sur ce sujet, l'un des plus intéressans de la physique céleste. Aux différentes heures du jour, la quantité totale de chaleur stellaire qui parvient à chaque point du globe, provient de toutes les étoiles situées au dessus de son horizon ; en un temps donné, elle peut donc varier d'un lieu à un autre et n'être pas la même, par exemple, à l'équateur et aux pôles. Les quantités de chaleur stellaire qui nous arrivent dans un même intervalle de temps, peuvent aussi être fort inégales pour les deux hémisphères ; et cette inégalité est une des causes possibles de la diffé-

rence de température moyenne des hémisphères boréal et austral.

Relativement à la constitution physique de l'atmosphère, les lois de décroissement de la quantité de vapeur, de la densité, de la température, à mesure que l'on s'élève au dessus de l'horizon, ne nous sont aucunement connues. Le décroissement d'un degré pour 172 mètres de différence dans les hauteurs verticales, que l'on a conclu de l'expérience aérostatique de M. Gay-Lussac, se rapporte à la température marquée par un thermomètre suspendu à l'air libre et ne nous fait pas connaître celle des couches d'air elles-mêmes, dont la température propre détermine le rayonnement et influe peut-être sur le pouvoir absorbant. Tout ce que nous savons à cet égard, c'est que la température moyenne de l'air en contact avec la superficie du globe, doit être égale à celle de cette surface, et qu'à la limite supérieure de l'atmosphère la température propre du fluide ne peut surpasser celle de sa liquéfaction, au degré où la densité se trouve réduite. La première condition résulte, comme on l'a dit plus haut, d'un contact continuel de la couche inférieure de l'atmosphère et de la surface de la terre ; la seconde est une condition nécessaire à l'équilibre de la masse fluide et indépendante de l'équation générale de cet équilibre.

En effet, si l'on divise cette masse en couches concentriques d'une épaisseur infiniment petite, ou du moins assez petite pour que le poids de chaque couche soit insensible ; le poids d'une couche intérieure suffira néanmoins pour faire équilibre à la différence des pressions qui s'exerceront en sens contraire sur ses deux faces et qui

ont pour mesures les forces élastiques des deux couches adjacentes; mais la couche la plus élevée n'éprouvant aucune pression sur sa face supérieure, son poids ne pourrait balancer la pression qui aurait lieu sur son autre face, si celle-ci avait une grandeur sensible : par conséquent la force élastique de l'air doit être nulle à la limite de l'atmosphère dont la distance à la surface de la terre est beaucoup moindre que la distance à laquelle sa force centrifuge détruirait sa pesanteur. Or, la force élastique ne saurait se réduire à zéro, parce qu'elle décroîtrait seulement à raison de la densité, et par exemple, suivant la loi de Mariotte; car alors, tant que l'air aurait une densité aussi faible qu'on voudra, il aurait aussi une force élastique en vertu de laquelle il se dilaterait encore davantage; et l'atmosphère ne pouvant se terminer, elle se dissiperait en entier dans l'espace. On ne peut pas objecter que l'atmosphère serait maintenue par la pression de l'éther sur sa surface supérieure; car l'éther pénètre dans la masse d'air; et la force élastique de l'éther intérieur, en s'exerçant de dedans en dehors, détruit la pression exercée en sens contraire par l'éther extérieur. C'est donc par le froid que les dernières couches de l'atmosphère doivent perdre leur ressort : près de sa surface supérieure, la température de l'air doit être celle de la liquéfaction de ce fluide, et la couche d'air liquide doit avoir l'épaisseur nécessaire pour que son poids fasse équilibre à la force élastique de l'air inférieur sur lequel elle repose. Si la force moléculaire disparaissait dans cette couche extrême, à raison de la distance mutuelle des molécules, devenue très grande par l'effet de la raréfaction du fluide, cette couche ne s'appuierait

plus sur celle qui se trouve immédiatement au dessous ; la pesanteur de ses molécules vers la terre ne pourrait plus être détruite qu'en leur supposant une vitesse de rotation et une force centrifuge plus grande que celle de cette autre couche ; et celle-ci n'éprouvant plus aucune pression extérieure, ce serait celle qu'on devrait considérer comme la couche extrême de l'atmosphère et qui ne pourrait perdre sa force élastique que par la liquéfaction.

Nous ne connaissons aucunement la température nécessaire pour liquéfier l'air atmosphérique pris à la densité ordinaire, ni, à plus forte raison, dans l'état de raréfaction des couches supérieures ; mais nous ne pouvons pas douter qu'elle ne soit extrêmement basse, et peut-être encore beaucoup plus dans le cas d'une très faible densité. Cette température indispensable pour que l'atmosphère puisse se terminer, est, ce me semble, la vraie cause du froid excessif de sa partie supérieure et du décroissement de chaleur de ses couches successives, à mesure que l'on s'élève au dessus de la surface du globe. Ce phénomène aurait donc encore lieu, lors même que l'atmosphère serait parfaitement en repos ; et il ne serait pas dû, comme on l'a dit quelquefois, à un mouvement ascensionnel de l'air, dans lequel ce fluide se dilate par la diminution de pression et se refroidit en conséquence. Ceux qui ont donné cette explication n'ont pas remarqué que ce mouvement de bas en haut est accompagné d'un mouvement qui a lieu en sens contraire, et que, dans ce double mouvement, les masses d'air se mêlent et se traversent mutuellement, de manière qu'il serait difficile de décider s'il en doit résulter une augmentation

qu'une diminution de la densité et de la température moyennes du mélange. Au reste, on ne doit pas perdre de vue que cette température extrêmement basse de la couche supérieure de l'atmosphère est celle de l'air même dont cette couche est formée, et non pas la température que marquerait un thermomètre qui serait plongé : celle-ci peut être beaucoup plus élevée ; elle résulterait du contact de l'air et de la chaleur rayonnante des étoiles, du soleil, de la terre, de l'atmosphère ; mais la première cause aurait peu d'influence, à raison de l'extrême ténuité du fluide ; de telle sorte que la température moyenne, marquée par ce thermomètre, pourrait différer très peu de celle qu'il indiquerait, si on le transportait en dehors et un peu au dessus de l'atmosphère.

Puisqu'il nous est impossible de déterminer directement les températures ζ et ψ, pour en déduire ensuite celle que l'on a désignée par ρ ; c'est, au contraire, la valeur de ρ, donnée par l'observation, qui fera connaître la somme $\zeta + \psi$ des deux autres, et par conséquent une limite de ζ, d'après le signe de ψ ; de manière qu'on aura $\zeta > \rho$ ou $\zeta < \rho$, selon que ψ sera une température négative ou positive ; ce que l'observation peut effectivement nous apprendre. En effet, l'expérience que l'on attribue à Wollaston, et que j'ai citée à la page 445 de mon ouvrage, met non seulement en évidence le rayonnement de l'atmosphère, mais elle prouve de plus que l'échange de chaleur entre les couches atmosphériques et la terre doit avoir pour effet de refroidir la surface du globe ; d'où l'on conclut, d'accord avec ce qui a été dit plus haut, que ψ est une température négative, et qu'on a en conséquence $\zeta > \rho$; conclusion importante, comme on va le

oir, pour l'évaluation approximative de la température le l'espace, au lieu où la terre se trouve actuellement.

Par un point quelconque de la surface qui termine 'atmosphère, supposons que l'on mène à cette surface un lan tangent indéfiniment prolongé, et soit z la température qu'il faudrait donner à tous les points de l'enceinte tellaire, pour que la portion située au dessus de ce plan nvoyât, au point que l'on considère, la quantité de chaleur rayonnante qu'il reçoit effectivement des étoiles. Relativement à ce point de la surface atmosphérique, z désigne une quantité analogue à celle que l'on a représentée par ζ à l'égard d'un point quelconque de la surface lu globe; et si ces deux points appartiennent à une nême verticale, on aura toujours $\zeta < z$, à raison de l'absorption plus ou moins grande que la chaleur stellaire eut éprouver en traversant l'atmosphère. Désignons par $d\lambda$ l'élément de la surface atmosphérique, auquel répond a température z, et par μ cette surface entière. On démontre, dans la *Théorie de la chaleur*, que l'intégrale $\int z d\lambda$, étendue à toute cette surface et divisée par μ, est l'expression exacte de la température de l'espace, telle qu'elle a été définie plus haut. Si donc on appelle ε cette empérature au lieu où la terre se trouve actuellement, on aura

$$\varepsilon = \frac{1}{\mu}\int dz\lambda;$$

par conséquent, à cause de $\zeta < z$ et $p < \zeta$, il en résultera

$$\varepsilon > \frac{1}{\mu}\int p d\lambda;$$

rait arriver, si l'on avait $\frac{\delta'}{\beta'} < \frac{\delta}{\beta}$: On peut remarquer que, dans le vide où l'on a $\gamma = 0$, les températures marquées par tous les thermomètres s'élèveront également par l'effet de la chaleur solaire, quel que soit l'état de leurs surfaces, dans le cas où leurs pouvoirs absorbans varient suivant un même rapport, pour les deux sortes de chaleurs rayonnantes.

C'est la température propre de l'air qui détermine sa densité sous une pression donnée et qui peut influer, soit directement, soit à raison de cette densité, sur les facultés du fluide d'absorber la chaleur, de réfracter la lumière, etc. Dans beaucoup de questions de physique, c'est donc la valeur de α, distincte de celle de U, qu'il importe de connaître. Or, l'expression de U contenant, outre cette inconnue α, deux autres quantités x et y que nous ne pouvons pas non plus connaître *à priori*, et qui peuvent changer à chaque instant, il s'ensuit que, pour déterminer α, il sera nécessaire d'employer les indications de trois thermomètres et non pas celles de deux seulement, comme on a coutume de le dire. En désignant par U, U', U'', les températures marquées par ces trois instrumens, et par β, β', β'', les mesures des pouvoirs absorbans de leurs surfaces, on conclura de l'expression de U, appliquée à ces trois températures,

$$\alpha = \frac{\beta\beta''U'(U - U'') + \beta'\beta U''(U' - U) + \beta''\beta' U(U'' - U')}{\beta\beta''(U - U'') + \beta'\beta(U' - U) + \beta''\beta'(U'' - U')};$$

formule indépendante de la quantité γ que contenait cette expression de U. Pour s'en servir, il faudra connaître avec précision les rapports numériques des trois con-

U s'élèvera, toutes choses d'ailleurs égales d'une quantité Δ qui aura pour expression

$$\Delta = \frac{\delta q}{\beta y + \gamma};$$

q étant une quantité proportionnelle à l'intensité de la chaleur solaire, au lieu de l'observation, et δ la mesure du pouvoir absorbant de la surface du thermomètre, relatif à ce genre de chaleur. Pour un second thermomètre observé dans le même lieu, mais dont la surface sera différente; si l'on désigne par β', δ', Δ', ce que deviennent les quantités β, δ, Δ, relatives au premier, on aura

$$\Delta' = \frac{\delta' q}{\beta' y + \gamma},$$

et par conséquent,

$$\Delta' - \Delta = \frac{(\delta' - \delta)\gamma q + (\delta'\beta - \delta\beta')yq}{(\beta y + \gamma)(\beta' y + \gamma)}.$$

Or, si les pouvoirs absorbans d'une même surface sont égaux pour la chaleur solaire et pour toute autre sorte de chaleur rayonnante, ou bien s'ils sont différens, mais qu'ils croissent dans un même rapport, en passant d'une surface à une autre; on aura $\frac{\delta'}{\beta'} = \frac{\delta}{\beta}$, ce qui réduira à $(\delta' - \delta)\gamma q$, le numérateur de cette dernière formule. Dans cette hypothèse, ce sera donc le thermomètre qui a le plus grand pouvoir absorbant, qui s'échauffera le plus, en passant de l'ombre au soleil: il en sera de même, à plus forte raison, si l'on a $\frac{\delta'}{\beta'} > \frac{\delta}{\beta}$; mais le contraire pourra

l'expérience, et la difficulté, dans la théorie des vibrations, d'expliquer les phénomènes de la chaleur, ceux-là même que l'on observe le plus communément, sont pour moi, je l'avoue, une difficulté contre la théorie des ondulations lumineuses; car la lumière et la chaleur présentant, sous bien des rapports, une si grande analogie, il semble naturel de les attribuer à des causes semblables, et de fonder leur théories sur les mêmes principes. Ceux de la théorie et de la chaleur peuvent être énoncés avec précision; ils sont renfermés dans ce qui suit.

Dans cette théorie, on attribue les phénomènes à un fluide impondérable, qui réside dans chaque corps en quantité variable et dont les particules se repoussent mutuellement, avec une force qui décroît d'une manière très rapide, quand la distance augmente, et qui devient insensible à toute distance sensible. La quantité de ce fluide, que l'on introduit dans un corps, ou que l'on en fait sortir, n'a rien d'arbitraire, et est mesurable d'après certains effets qu'elle produit; elle ne perd jamais sa puissance répulsive, lors même qu'après avoir été introduite dans ce corps, elle n'en fait pas changer la température, et s'appelle alors de la *chaleur latente*. Chaque molécule d'un corps quelconque est formée d'une matière pondérable et d'une portion de chaleur qui s'y trouve retenue par l'attraction réciproque de ces deux substances; deux molécules voisines s'attirent à raison de l'une de ces deux matières, et se repoussent à cause de l'autre; et dans l'état d'équilibre du corps, les distances de ses molécules sont telles que leurs actions réciproques se détruisent, non pas rigoureusement, mais à très peu près; car, dans la nature, cet état consiste en

des vibrations insensibles des molécules, et n'est pas un repos absolu. Cela étant, il s'ensuit que toutes les actions répulsives, exercées sur le calorique d'une molécule, par celui de toutes les autres molécules comprises dans la sphère d'activité de celle-là, ont une résultante qui n'est pas nulle, et qui varie continuellement en intensité et en direction. Cette force détache aussi continuellement de la molécule sur laquelle elle s'exerce, des particules de chaleur, qui sont ainsi lancées en tous sens, sous forme rayonnante, et ensuite absorbées, plus ou moins rapidement, en vertu de l'attraction de la matière pondérable, par les molécules qu'elles viennent à rencontrer. Dans les gaz, l'absorption est très lente; elle l'est moins dans les liquides; et dans l'intérieur des corps solides, on suppose, en général, que le rayonnement ne s'étend qu'à des distances très petites (1). Toutefois, ces distances ne sont point insensibles, et l'on ne doit pas les confondre avec le rayon d'activité, incomparablement moindre, de la répulsion calorifique. De cette émission et de cette absorption incessantes, il résulte un échange continuel de *chaleur rayonnante* entre les molécules de tous les corps, qui subsiste même à égalité de

---

(1) La chaleur émanée des corps dont la température est très élevée traverse en partie le verre et d'autres corps diaphanes ou non diaphanes. On peut voir sur ce point les mémoires de M. Melloni et le rapport de M. Biot inséré dans le tome XIV de l'Académie des Sciences. A la rencontre d'un corps solide, la chaleur rayonnante est réfléchie sous un angle égal à celui d'incidence dans une proportion qui dépend de cet angle et de l'état de la surface, et qui peut aussi varier avec la direction du plan d'incidence et de réflexion, ce qui constitue la *polarisation* de la chaleur analogue à celle de la lumière.

température, sans la troubler quand elle a lieu, et qui finit toujours par la produire, lorsque cette égalité n'existait pas primitivement. Cet échange entre les molécules d'un corps et celles d'un thermomètre, d'une masse insensible par rapport à la sienne, et placé dans son intérieur, a pour effet de dilater ou de contracter l'instrument, jusqu'à ce qu'il soit devenu stationnaire; parvenu à cet état, le thermomètre marque ce qu'on appelle la *température* du corps que l'on considère. Si l'on introduit dans ce corps une nouvelle quantité de chaleur, elle s'y distribue entre toutes ses molécules : ce qui augmente, à distance égale, l'intensité de leur répulsion mutuelle, et par suite, les intervalles qui les séparent, lorsque ce corps a la liberté de se dilater. La force qui détache incessamment des particules de chaleur, de chaque molécule de ce corps, et qui provient de la répulsion calorifique des molécules environnantes, augmente avec cet accroissement du pouvoir répulsif; et d'un autre côté cette force diminue à raison de l'écartement des molécules, duquel il résulte qu'un moindre nombre d'entre elles se trouve compris dans la sphère d'activité de leur répulsion. En général, la cause d'augmentation l'emporte sur l'autre; le rayonnement moléculaire s'accroît en conséquence, et, par conséquent aussi, la température qui en est l'effet, produit sur le thermomètre. Le contraire a lieu, lorsque l'on enlève de la chaleur à un corps. Nous ignorons, dans ce cas, si la diminution de chaleur de ses molécules peut être assez grande pour qu'elles perdent entièrement, malgré leur plus grand rapprochement, la faculté de faire rayonner chacune d'elles : si cet état d'un corps, où il n'y aurait plus ni rayonnement, ni

température, est possible, et qu'il y soit parvenu; ses molécules renfermeraient toujours de la chaleur dont l'action répulsive s'opposerait à leur jonction, et que l'on pourrait de nouveau en faire jaillir sous forme rayonnante, en les rapprochant encore davantage, par une pression sur le corps exercée à sa surface. Les deux causes contraires de l'intensité du rayonnement, savoir, l'augmentation de chaleur des molécules et leur écartement, se balancent dans le passage des corps, de l'état solide à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état de vapeur. Le rayonnement et la température qu'il détermine n'éprouvent alors aucun changement; et la chaleur introduite est une chaleur latente, dont les particules ont néanmoins conservé leur force répulsive. Enfin, pour augmenter d'un degré la température d'un corps, dans un état quelconque, il y faut introduire une quantité de chaleur différente, suivant que ses molécules sont plus ou moins resserrées, et suivant que chacune d'elles retient le calorique avec plus ou moins de force : ce qui empêche aussi plus ou moins l'action des molécules circonvoisines, à nombre égal, de l'en détacher et de produire le rayonnement. De là vient l'inégalité des *chaleurs spécifiques*, soit d'une même matière à différentes densités, soit des corps formés de diverses matières. On conçoit aussi, pour un même corps, l'excès de sa chaleur spécifique, quand il peut se dilater, sur celle qui a lieu à volume constant; pour un corps solide, cet excès doit même être différent, selon que ce corps peut s'étendre également en tous sens, et selon qu'il se dilate librement dans une direction, tandis que ses molécules se rappro-

chent ou demeurent aux mêmes distances, suivant ses autres dimensions.

Parmi les nombreuses conséquences de cette théorie, qui sont le plus propres à le vérifier par leur accord avec l'observation, je citerai seulement la proposition démontrée dans le second chapitre de mon ouvrage, et suivant laquelle le flux de chaleur à travers la surface d'un corps qui s'échauffe ou qui se refroidit dans le vide, a pour expression un produit de deux facteurs, dont l'un est le même pour tous les corps et ne dépend que de la température, et dont l'autre varie avec la matière de chaque corps et l'état de sa surface : résultat qu'il serait, je crois, très difficile d'expliquer dans la théorie des vibrations, et qui coïncide avec la loi générale que MM. Dulong et Petit ont conclue de leurs expériences, qui leur ont fait connaître en outre la forme du premier facteur en fonction de la température.

Il y a aussi une déduction des théories de l'émission de la chaleur et de la lumière, qui s'accorde avec l'expérience et qui ne semble pas avoir été remarquée. Si l'on admet, ce qui paraît naturel, que la répulsion de la chaleur s'exerce non seulement sur cette matière elle-même, mais aussi sur la lumière ; l'effet de la quantité de chaleur contenue dans les molécules d'un corps diaphane, sera de diminuer, à égalité de distance, leur attraction sur les rayons lumineux qui les traversent, et par conséquent la réfraction qu'ils y subissent ; d'où l'on conclut que si le corps est d'abord liquide, et qu'on le réduise en vapeur par l'addition d'une quantité considérable de chaleur, le rapport de la force réfractive de la vapeur à celle du liquide, devra être moindre que celui

de leurs densités. C'est, en effet, ce que MM. Arago et Petit ont constaté sur les vapeurs de différens liquides (1), et dont il ne serait pas non plus facile de rendre raison, dans les théories des ondulations lumineuses et calorifiques.

NOTE RELATIVE AU MÉMOIRE PRÉCÉDENT.

Note A.

La quantité de chaleur provenant du rayonnement de l'atmosphère, qui parvient à la surface de la terre et qui la traverse, s'ajoute à la chaleur solaire, et influe sur la température de la terre à une profondeur donnée. Les variations diurnes et annuelles qu'elle y produit se distinguent des inégalités dues à la chaleur solaire, par leurs amplitudes et par les époques de leurs *maxima*; à la distance de la surface du globe où il ne subsiste que les inégalités dont la période comprend l'année entière, il peut donc exister deux inégalités de cette espèce : l'une provenant de la chaleur solaire et l'autre de la chaleur atmosphérique. Or, à sept ou huit mètres de profondeur, on n'observe qu'une seule inégalité annuelle, c'est-à-dire un seul *maximum* et un seul *minimum* de température pendant l'année; l'une des deux inégalités possibles a donc une amplitude insensible, et l'on ne peut pas douter que ce ne soit celle qui proviendrait de la chaleur atmosphérique. J'ai donc pu n'avoir point égard à cette source de chaleur dans le calcul des inégalités diurnes et annuelles de la température du globe. Je n'ai pas non plus tenu compte, dans ce calcul, des variations de tem-

(1) Annales de Chimie et de Physique, tome 1er.

pérature de la couche d'air en contact immédiat avec le sol, parce que les variations correspondantes qu'elles doivent produire dans les températures des points de la terre, sont encore plus faibles que celles qui seraient dues à l'absorption d'une partie de la chaleur rayonnante de l'atmosphère; et, en effet, l'air étant un fluide de peu de densité, son pouvoir refroidissant est fort peu considérable, tandis qu'au contraire le pouvoir absorbant de la terre est très grand, en général, à raison de l'état de sa superficie. En ayant donc seulement égard aux variations de la chaleur solaire, pendant le jour et pendant l'année, les formules que j'ai obtenues, pour exprimer les lois de la température du globe près de sa surface, se sont accordées d'une manière satisfaisante avec les observations que j'ai pu me procurer. Toutefois, l'échange de la chaleur rayonnante entre la terre et les couches atmosphériques, influe sur la partie constante de cette température, c'est-à-dire sur la température moyenne à une profondeur donnée, et son effet est de la diminuer, comme on le verra dans la suite de ce Mémoire.

Les variations de chaleur que l'atmosphère éprouve, et qui n'affectent pas sensiblement les températures des points de la terre, sont au contraire très sensibles dans la température que marque un thermomètre exposé à l'air, à quelques mètres au dessus du sol. Pour se rendre raison de cette différence, il faut observer que c'est dans la partie inférieure de l'atmosphère que ces variations sont les plus considérables, et que la densité du fluide est aussi la plus grande; or, l'expression de la quantité de chaleur rayonnante que l'atmosphère envoie, suivant une direction donnée, à un

élément quelconque de surface, a pour facteur le cosinus de l'angle compris entre cette direction et la normale; toutes choses d'ailleurs égales, la quantité de chaleur atmosphérique qui parvient, dans toutes les directions, à un élément de la surface de la terre, doit donc être beaucoup moindre et beaucoup moins variable que celle qui est reçue par un élément de la surface thermométrique, éloigné du point où la normale est verticale; car, à raison du facteur dont il s'agit, ce sont les quantités de chaleur incidentes suivant les directions où l'épaisseur et la densité de l'atmosphère sont les plus grandes et où la température éprouve les plus grandes variations qui sont affaiblies dans le plus grand rapport à l'égard de la terre et dans le plus petit relativement au thermomètre; par conséquent, si l'on considère sur la surface de la terre une portion égale à toute la surface de l'instrument, et si l'on suppose que le pouvoir absorbant soit le même pour les deux surfaces, les quantités de chaleur atmosphérique qui pénétreront, dans un temps donné, à travers l'une ou l'autre, seront aussi beaucoup moindres et beaucoup moins variables pour la terre que pour le thermomètre.

Faits pour servir à l'Histoire de l'Acide Gallique;

PAR M. ROBIQUET.

En juin dernier, j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie de quelques produits nouveaux fournis par l'acide gallique, et j'ai annoncé à cette même époque que je publierais plus tard une suite d'observations sur le même

sujet. Je viens aujourd'hui remplir une partie de la tâche que je m'étais imposée, en présentant un premier article contenant quelques faits relatifs à la question de la préexistence de cet acide dans la noix de galle. J'ai tâché de rendre cette notice aussi succincte que possible.

Avant que M. Pelouze eût publié son beau travail sur le tannin et l'acide gallique, on admettait généralement que cet acide était tout formé dans la noix de galle, et l'on était assez éloigné de supposer, comme l'a établi ce jeune savant, que l'acide gallique n'était qu'un dérivé du tannin. Ayant déjà démontré moi-même la non-préexistence de certains principes organiques qu'on avait cru tout formés, j'aurais dû sans doute être moins étonné que tout autre de ce résultat remarquable. Cependant, je dois l'avouer, j'eus besoin, pour y ajouter foi, de voir par moi-même cette transformation nouvelle, et de m'assurer si réellement elle ne s'opérait que sous la condition d'une absorption d'oxigène et d'une production d'acide carbonique. Cette difficulté que j'éprouvais à me débarrasser de l'ancienne manière de voir, tenait non seulement à ce que je savais que certaines substances végétales qui contiennent fort peu de tannin, fournissent cependant beaucoup d'acide gallique; telles sont les graines de *mango*, qui, selon M. Avequin (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVII), en donnent 2 onces 2 gros par livre, à l'aide d'une simple macération dans l'eau immédiatement évaporée en consistance convenable; mais cette difficulté résultait aussi de ce que j'avais par devers moi quelques observations pratiques qui ne s'accordaient nullement avec la nouvelle explication donnée. Ainsi, depuis plusieurs années, j'avais cessé de préparer l'acide

ıe par le pourrissage, et au lieu d'abandonner les
ıtions de noix de galle au contact de l'air, je les
mais soigneusement dans des vases bien bouchés,
que j'avais remarqué que l'acide ainsi produit n'é-
ıs aussi coloré ou du moins plus facile à blan-
et cependant je ne m'étais pas aperçu que cette
ion du contact de l'air eût amené une grande
ıtion dans le produit de cette opération. Toutefois
: je craignais de n'avoir pas pris assez de précau-
pour prévenir tout accès de l'air, je répétai cette
ence plusieurs fois et avec tout le soin possible, afin
oir positivement à quoi m'en tenir sur ce point.
expériences que j'ai faites, il résulte que l'acide
ıe, soit qu'il préexiste ou non dans la noix de galle,
épare en très grande proportion, indépendamment
t contact avec l'air ou l'oxigène, et sans que la
ın, s'il s'en opère une, donne naissance à des gaz.
osé, peut-on en inférer que ce n'est pas le tannin
nne naissance à l'acide gallique? Non, sans doute;
a été bien établi par M. Pelouze que ce corps, mis
t de pureté, en contact direct, et sous certaines
ions avec l'oxigène, se transforme en tout ou par-
acide gallique. Je dirai seulement que cette réac-
'est pas aussi subite qu'on pourrait le croire. En
le résultat d'expériences que j'ai entreprises pour
ir ce point, montre qu'en huit mois de temps, et
ın concours de circonstances favorables, la moitié
ıent du tannin s'était convertie en acide gallique,
qu'avec la noix de galle, même entière, un mois
quand on opère dans la belle saison, pour que la
ın soit complète, et, chose remarquable, c'est que

je n'ai obtenu en acide gallique que la moitié environ du poids du tannin consommé. La proportion devrait certainement être plus forte, si tout le tannin était converti en acide gallique, sous la seule condition de la perte de 2 atomes de carbone. (Le poids de l'atome de tannin étant 2665,690, celui de carbone 76,436.)

Il en résulte que si tout le tannin se convertissait en acide gallique, la perte ne devrait pas excéder 10 p. 100.

Je sais qu'on peut objecter que l'acide gallique se détruit en partie; mais je répondrai que cette décomposition n'est pas, à beaucoup près, aussi prompte qu'on pourrait le présumer, surtout en présence du tannin. J'ai abandonné pendant tout une année 1 kilog. de noix de galle au pourrissage; j'ajoutais de temps en temps un peu d'eau au magma, et l'acide que j'en ai retiré après une si longue réaction, ne différait pas beaucoup en quantité de celui obtenu dans un temps beaucoup plus court. J'ai fait encore une autre expérience bien plus positive. Voici en quoi elle consiste : une dissolution composée de 0,91 d'acide gallique et de 100 gram. d'eau, a été abandonnée dans une fiole qui n'en était pas entièrement remplie et qu'on avait placée sous une cloche à deux tubulures latérales; 15 mois après, on a soumis cette dissolution qui contenait quelques flocons de moisissure et qui s'était un peu colorée en brun, à une évaporation ménagée et conduite jusqu'à siccité. J'en ai retiré 0,72 d'acide gallique brun, mais bien cristallisé en aiguilles et ayant conservé toutes ses propriétés caractéristiques. Je ferai remarquer en outre qu'il ne s'est manifesté de moisissures dans la dissolution du tannin que pendant le premier mois, et que cette dissolution, qui

avait été filtrée à cette époque, est restée parfaitement limpide tout le reste du temps. La moisissure n'est donc pas une conséquence de la décomposition de l'acide gallique, puisqu'il n'y a d'acide produit qu'à une époque où il ne se forme plus de moisissure. Une autre expérience faite à la même époque, mais plus long-temps prolongée, confirme ce résultat. J'avais également placé dans les mêmes conditions une dissolution de 25 gram. de tannin pur et 600 gram. d'eau et j'y avais ajouté 25 gram. d'alcool pour prévenir les moisissures dont en effet il ne s'est formé que des traces et après un temps très long. Un commencement de dépôt ne s'est manifesté qu'après huit à dix mois, et ce n'est qu'au bout de dix-huit mois, et par une température au dessous de zéro, que j'en ai opéré la filtration. La liqueur avait une teinte paillée, une saveur aigrelette et nullement astringente. Cependant, elle précipitait encore légèrement la solution de gélatine. On voit donc que la presque totalité du tannin était détruite et qu'il ne restait dans la liqueur qu'une quantité minime d'acide gallique, puisque la température était au dessous de zéro. Néanmoins elle fut soumise à l'évaporation, mais ne produisit que 2,4. D'un autre côté, le dépôt, étant convenablement séché, pesait 12 gram. Ainsi l'on voit qu'ici, comme dans le premier cas, la proportion d'acide gallique ne dépasse guère la moitié du tannin mis en expérience. Cette identité de résultat rend peu probable la destruction d'une partie notable de l'acide gallique produit dans deux circonstances assez différentes. Le tannin dans un cas, l'alcool dans l'autre, ont dû servir de préservatif à l'acide gallique formé.

Ces deux expériences paraissent assez nettes pour en-

traîner conviction. Si cependant on voulait encore de nouvelles preuves, je dirais que Braconnot porte à 20 au plus la proportion d'acide gallique fourni par 100 parties de noix de galle soumises au pourrissage, et que M. Pelouze élève à 40 pour 100 le tannin pur contenu dans la noix de galle. Il reste donc bien démontré que dans la transformation du tannin en acide gallique, il y a une perte de 50 pour 100, tandis que, d'après la théorie actuelle, elle ne devrait pas excéder 10 pour 100.

Un des résultats saillans de ces expériences, c'est la grande disproportion qui existe entre le temps nécessaire pour pouvoir transformer le tannin pur en acide gallique et celui qu'exige la noix de galle, même entière; car, dans ce dernier cas, un mois suffit lorsqu'on opère dans la belle saison, pour que la réaction soit complète. Il faut donc qu'il y ait dans la noix de galle d'autres principes qui facilitent cette réaction et servent, pour ainsi dire, de ferment. Je croirais volontiers que l'espèce de gomme ou plutôt de mucilage, qu'on retire par l'eau du résidu de la noix de galle épuisé par l'éther, remplit cette fonction. On sait en effet, d'après les expériences de M. Pelouze, que ce résidu, qui ne fournit aucune portion d'acide gallique par le pourrissage, se moisit avec une promptitude étonnante, quand on l'humecte d'une proportion convenable d'eau et qu'on l'abandonne au contact de l'air.

On pourrait peut-être s'imaginer que si l'on éprouve autant de difficulté à convertir le tannin pur en acide gallique, cela doit tenir à quelques modifications que son traitement par l'éther lui aurait fait subir : modifications qui sont telles, par exemple, qu'une fois séparé de l'éther il ne peut plus s'y dissoudre, ou en quantité mi-

nime (*a*); mais la preuve qu'il n'en est pas ainsi, c'est qu'en partant de l'idée admise par M. Pelouze, que le tannin est de tous les corps contenus dans la noix de galle, le plus soluble dans l'eau, j'ai traité de la noix de galle pulvérisée par de très petites quantités d'eau froide, et j'en ai retiré, par forte expression, une solution très visqueuse et d'une excessive astringence. Je devais donc la considérer comme une dissolution de tannin presque pure, et cependant cette dissolution, même assez étendue d'eau, se conserve presque indéfiniment. Ceci me rappelle une expérience entreprise dans un but différent et qui offre quelque chose d'assez remarquable. J'avais traité successivement une même quantité de noix de galle pulvérisée, par des poids égaux d'eau froide, et j'ai renfermé séparément chacune des quatre macérations dans des flacons qui en étaient entièrement remplis; j'ai ensuite abandonné à une réaction spontanée pendant un temps fort long, et voici ce que j'ai observé. La première, c'est-à-dire celle qui contenait le plus de tannin, n'a subi aucun changement apparent; après quelques mois il s'est formé dans la deuxième un léger dépôt; la troisième contenait un gros bloc d'acide gallique bien cristallisé, et enfin dans la quatrième un dépôt à peine sensible d'acide pulvérulent. Je commencerai par faire remarquer que ceci rend parfaitement compte de la discordance apparente qui règne entre l'un des principaux résultats de cette notice et celui dès long-temps obtenu par M. Chevreul, savoir, que l'infusion de noix de galle, renfermée dans des flacons hermétiquement bouchés, se conserve indéfiniment; tandis que j'établis au contraire que de l'acide gallique s'y dépose en quan-

tité très notable. Cette différence dépend évidemment de la proportion d'eau employée de part et d'autre, et peut-être aussi de la température ; car, si l'on opère à froid et avec une petite proportion d'eau, on ne dissoudra guère que le tannin qui, toutes les fois que la dissolution est un peu concentrée et à l'abri du contact de l'air, se conserve indéfiniment ; mais si la quantité d'eau est assez considérable, non seulement pour entraîner les autres principes solubles de la noix de galle, mais encore pour délayer davantage le tannin, c'est alors qu'il y a production d'acide gallique.

Une autre observation à faire sur la dernière expérience citée, c'est qu'elle tend, si je ne me trompe, à faire présumer que l'acide gallique qui se sépare dans les macérations aqueuses y préexiste ; mais il faudrait aussi, d'après les expériences citées plus haut, qu'il y préexistât en grande proportion : ce qui ne saurait s'accorder, il faut se hâter de le dire, avec les expériences non moins positives de M. Pelouze, savoir, que dans le traitement de la noix de galle par l'éther anhydre, on ne trouve que fort peu d'acide gallique. En effet, si l'on commence ce traitement par de l'éther anhydre, on n'obtient pour résidu de l'évaporation qu'un peu de chlorophylle, une quantité infiniment petite de tannin et quelques légères ramifications d'acide gallique. Si à l'éther anhydre on en fait succéder d'hydraté, alors se forment, comme le décrit M. Pelouze, si toutefois les conditions de température sont favorables, deux couches, l'une plus dense et moins colorée, qui contient du tannin dissous dans un mélange d'eau et d'éther, l'autre plus abondante et plus légère, qui ne renferme qu'une petite quantité

de tannin, fort peu d'acide gallique, et encore une certaine proportion de chlorophylle; et cependant, si l'on suppose que la noix de galle ait été complétement épuisée par l'éther, le résidu ne fournit, soit par le pourrissage, soit par toute autre méthode, aucune portion d'acide gallique, mais seulement une espèce de gomme ou de mucilage qui se moisit avec une grande promptitude, et qui se transforme en acide oxalique par l'acide nitrique. C'est en se fondant sur ces résultats bien précis que M. Pelouze a établi que si de l'acide gallique préexistait dans la noix de galle, ce ne pouvait être qu'en quantité minime. Je sais que la noix de galle, comme beaucoup d'autres productions organiques, peut varier de composition et se modifier sous certaines influences; mais cela ne saurait être vrai que dans des limites très restreintes. Car j'ai traité un grand nombre de fois de la noix de galle pour en extraire le tannin, et presque à chaque fois j'ai opéré sur des échantillons différens; néanmoins, j'ai toujours obtenu à très peu près les mêmes résultats, soit dans l'extraction du tannin par l'éther, soit dans le traitement par l'eau, pour l'obtention de l'acide gallique. Ainsi, dans un cas, absence presque totale d'acide gallique; dans l'autre, séparation d'une forte proportion de cet acide, indépendamment de tout contact avec l'air.

On a vu, par une des expériences citées plus haut, qu'en vases clos, les premiers lavages de la noix de galle ne donnaient, même après un temps très long, que peu ou point d'acide gallique. J'ai été curieux de voir jusqu'à quel point la soustraction de ces premiers lavages influerait sur le produit total de l'acide gallique obtenu dans le pourrissage. J'ai fait en conséquence trois mélanges

semblables, composés chacun d'un kilogramme de noix de galle concassée et deux litres d'eau pure; après 24 heures de macération, deux de ces mélanges ont été jetés sur une toile et soumis à une forte pression. Chaque marc a été de nouveau délayé dans deux litres d'eau, et le lendemain on a répété la même opération sur l'un de ces deux derniers seulement; en telle sorte que de ces trois kilogrammes de noix de galle, l'un était resté intact avec sa première macération, le deuxième avait subi un premier lavage et le troisième deux. Chacun de ces mélanges a été ensuite abandonné au pourrissage et après un temps suffisant, c'est-à-dire lorsque la pâte a eu perdu presque toute son astringence, et qu'elle n'avait plus qu'une légère saveur styptique avec arrière-goût sucré. Alors les trois mélanges furent semblablement lessivés, et le produit en acide gallique fut d'autant plus abondant que la noix de galle avait subi moins de lavages : ce qui est tout-à-fait conforme à l'idée que le tannin est indispensable à la formation de l'acide gallique; mais il n'en reste pas moins démontré que cette formation ou élimination, si on le veut, peut se faire indépendamment de tout concours de l'oxigène extérieur; et peut-être serait-il permis, d'après ce qui précède, de conserver quelques doutes sur l'existence du tannin comme corps simple. Il me semble du moins qu'on serait autorisé à le supposer, 1° par le peu d'acide gallique qu'on en retire sous l'influence de l'oxigène et de l'eau; 2° par l'obtention directe de l'acide pyrogallique, dans la distillation sèche du tannin, et si on le veut encore par son inaptitude à la cristallisation. Car il est bien peu de produits immédiats réel-

lement purs, dont les molécules ne se groupent pas symétriquement.

Partant de l'idée anciennement émise par M. Chevreul, que le tannin pourrait bien être un composé dont l'acide gallique serait un des élémens, j'ai cherché à m'assurer théoriquement si cette hypothèse pouvait acquérir quelque probabilité, et voici où j'ai été conduit : M. Pelouze avait déduit de son analyse du tannin la formule $C^{18}H^{18}O^{12}$. Plus tard, M. Liebig ayant remarqué que cette analyse s'accordait mieux avec $C^{18}H^{16}O^{12}$, a préféré cette formule comme se prêtant plus facilement à la transformation du tannin en acide gallique. Néanmoins, M. Pelouze a conservé la formule première, et j'en ai fait usage aussi, comme s'accommodant mieux au nouveau point de vue d'où je partais. Or, cette formule $C^{18}H^{18}O^{12} = 2(C^7H^6O^5 + H^2O) + H^2C^4$, c'est-à-dire à 2 atomes d'acide gallique cristallisé, plus 1 atome d'un hydrogène carboné de même composition que la benzine.

La formule adoptée par M. Liebig se prêterait également bien à d'autres transformations. Ainsi, l'on trouve que trois atomes de tannin $3(C^{18}H^{16}O^{12}) = C^{54}H^{48}O^{36} = 6(C^7H^6O^5) + 2(C^6H^6O^3)$, c'est-à-dire équivalent à 6 atomes acide gallique, plus 2 atomes acide pyrogallique sec ; ou mieux encore en admettant que le tannin puisse absorber 1 atome d'eau, il en résulterait de l'acide gallique et de l'acide acétique. En effet, $C^{18}H^{16}O^{12} + OH^2 = 2(C^7H^6O^5) + C^4H^6O^3$, c'est-à-dire que 1 atome de tannin plus 1 atome d'eau peuvent être représentés par 2 atom. d'acide gallique et 1 atom. d'acide acétique.

Je ne sais jusqu'à quel point ces diverses prévisions pourront se vérifier par l'expérience ; mais ces nouvelles

vues me serviront de point de départ pour faire quelques autres essais qui, peut-être, conduiront à des résultats curieux.

De l'action de la chaleur sur l'acide gallique, et réflexions sur les acides pyrogénés.

Braconnot est le premier qui ait reconnu que l'acide gallique subissait, par la chaleur, une modification telle, que l'acide sublimé devait être considéré comme un produit tout-à-fait distinct de l'acide ordinaire, et il le désigna sous le nom d'*acide pyrogallique*. M. Pelouze examina de plus près cette réaction, et il en donna une explication bien précise qu'il résuma dans les termes suivans :

« Lorsqu'on chauffe, dit M. Pelouze (1), l'acide
« gallique à 215°, il se transforme entièrement en acide
« carbonique et en acide pyrogallique purs, et quand on
« le soumet à la température de 250°, il forme encore de
« l'acide carbonique pur ; mais au lieu d'acide sublimé,
« *dont il ne se produit pas la plus légère quantité*, on
« voit apparaître de l'eau qui ruisselle le long des parois
« de la cornue, et il reste de l'acide métagallique dans
« le fond du vase.

« Ces transformations, ajoute M. Pelouze, sont aussi
« nettes que les équations qui les représentent

1° A 215° $C^7 H^6 O^5 = C O^2 + C^6 H^6 O^3$;
2° A 250° $C^7 H^6 O^5 = C O^2 + H^2 O + C^6 H^4 O^2$.

« Les phénomènes, dit encore M. Pelouze, que mani-

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. liv, p. 353.

« feste l'acide gallique, sont donc exactement du même « ordre que ceux que présente l'acide méconique, lors- « qu'on le soumet, comme le premier, à l'influence d'une « température modérée. »

Rien de plus séduisant qu'un accord si complet des faits avec la théorie, surtout quand il s'agit d'un agent aussi difficile à gouverner que le calorique. Tant de causes, en effet, s'opposent à son uniforme distribution, qu'il est bien rare d'obtenir cette régularité d'action annoncée par l'auteur : aussi ai-je apporté le plus grand soin à répéter cette expérience ; mais je dois avouer que je n'ai pas été assez heureux pour obtenir le même succès, bien que je me sois appliqué à en varier les données à l'infini. Ainsi j'ai chauffé ou lentement ou vivement ; tantôt la cornue plongeait entièrement dans le bain d'huile, tantôt une partie seulement s'y trouvait baignée. Parfois, j'ai maintenu successivement [illegible] température stationnaire pendant plusieurs heures à 200°, puis à 210°, à 220°, à 230°, etc.; et de quelque manière que je m'y sois pris, je n'ai pu scinder l'action de la chaleur en deux périodes distinctes, comme le dit M. Pelouze, et ainsi que cela arrive si nettement pour les acides méconiques.

On conçoit que comme fabricant j'étais particulièrement intéressé à produire la plus grande proportion d'acide pyrogallique, pour une quantité donnée d'acide gallique : aussi ai-je employé tous mes moyens à obtenir le moins de résidu possible ; mais, malgré tous mes soins, je n'ai pu atteindre au dessus de 20 p. 100, et jamais non plus il ne m'a été possible de sublimer au dessus de 50 pour 100 d'acide pyrogéné, et chose qui étonnera peut-être d'après ce qui a été dit, c'est que ce n'était point par une application ménagée du feu que j'arrivais à ce maxi-

mum, mais bien au contraire en menant la distillation très rapidement, c'est-à-dire en brusquant l'élévation de température et enveloppant immédiatement, mais à distance, la cornue de charbons ardens. Il est vrai qu'alors l'acide pyrogallique ne se sublime plus au dôme ou dans le col de la cornue en belles écailles blanches; mais il s'écoule au loin à l'état liquide et se fige dans le récipient. Seulement, il est accompagné dans ce cas d'une matière colorante rouge, dont j'ai fait mention ailleurs, et qui, à raison de son insolubilité dans l'eau, peut être facilement éliminée. Il est également aisé d'en obtenir la purification, à l'aide d'une nouvelle sublimation rapide.

Ainsi, je crois pouvoir affirmer que l'action de la chaleur sur les acides méconique et gallique n'est réellement comparable qu'en ce qu'il y a de part et d'autre de l'acide carbonique et un acide pyrogéné de produits; mais du reste la marche des deux distillations modérées diffère essentiellement, puisque dans un cas il y a deux périodes bien distinctes, tandis que dans l'autre la réaction est continue.

La nature du résidu de la distillation de l'acide gallique varie beaucoup plus qu'on ne le pense, selon l'intensité et la durée de la chaleur produite. Je vais entrer dans quelques détails à cet égard.

Lorsqu'on n'élève pas la température à plus de 210°, il se dégage fort peu d'acide carbonique et à peine recueille-t-on quelques paillettes d'acide pyrogallique. Si après avoir maintenu plusieurs heures la température à ce degré, on laisse refroidir, on trouve l'acide gallique aggloméré en une seule masse grisâtre sonore et assez poreuse. Cette masse se délite facilement dans l'eau; mais bientôt elle en absorbe une partie et se solidifie

avec elle. Si l'eau est en excès, une portion notable de ce produit se dissout même à froid et cette solution est légèrement astringente. Tout se dissout dans l'eau bouillante, et l'on obtient par ce refroidissement une belle cristallisation d'acide gallique, mais un peu rougeâtre.

Lorsqu'on élève la température de 225 à 230°, l'acide entre en fusion, on le voit bouillonner dans la cornue, et si après l'avoir maintenu à ce degré pendant deux ou trois heures on arrête l'opération, on trouve pour résidu une masse noirâtre brillante, presque entièrement soluble dans une petite quantité d'eau froide. Cette solution étant filtrée est d'un brun rougeâtre, d'une saveur analogue à celle du cachou, et, chose remarquable, elle précipite abondamment la gélatine dissoute. J'ai été amené à fractionner ainsi cette distillation pour vérifier une prévision de Liebig qui dit, dans le t. LVII des *Ann. de Chim. et de Phys.* : « qu'en dernière analyse, l'acide gallique pouvait être considéré comme « formé de quatre atomes d'acide carbonique et quatre « atomes d'acide pyrogallique; de telle sorte que si « l'on pouvait parvenir à enlever à l'acide gallique le « quart de son acide carbonique, on devrait retomber « sur le tannin. » Quoique ce raisonnement ne me parût que spécieux, j'étais bien aise de voir ce qui résulterait de cette soustraction d'une portion de l'acide carbonique, et je n'ai pas été peu étonné de retrouver là une matière tannante. Je dis une matière tannante, car elle n'a du tannin que la saveur astringente et la propriété de précipiter la gélatine animale : elle ne forme point de combinaisons insolubles avec les bases organiques, etc. Déjà Berzélius avait signalé ce résultat et je l'ignorais

lorsque j'ai fait mon expérience; mais il ne l'a cité que comme une preuve que l'acide gallique le mieux purifié contenait encore du tannin et qu'il ne fallait rien moins que la distillation pour l'en débarrasser complétement, tandis qu'il est bien évident que cette matière tannante est produite par la réaction même de la chaleur.

A une température un peu plus avancée encore, une portion notable du résidu demeure insoluble dans l'eau et se dissout très bien dans les alcalis : c'est l'acide métagallique de M. Pelouze.

Enfin le résidu qu'on obtient par une distillation brusque et à feu nu, n'est que du charbon, comme il était aisé de le prévoir.

Je demanderai la permission, puisque l'occasion s'en présente, d'insister un peu sur les acides pyrogénés et de rapporter quelques idées qui se sont offertes à mon esprit, en me livrant à ce genre de recherches.

Je sais qu'on se rend facilement compte de ces nombreuses modifications, en disant que si l'opération n'offre pas toujours cette régularité et cette simplicité de produits annoncées par les formules, cela tient à l'inégale répartition de la chaleur qui, s'accumulant plus en certains points que dans quelques autres, détermine une décomposition plus avancée et donne par conséquent naissance à de nouveaux produits; mais je sais aussi qu'en tenant un pareil langage on n'est pas toujours dans le vrai, et je crains bien qu'on ne se laisse plutôt entraîner par la séduisante simplicité des formules que guider par la réalité des faits. Ici, par exemple, bien qu'il soit démontré par l'analyse que l'acide pyrogallique ne diffère de l'acide gallique que par 1 atome d'acide carbonique,

il n'en est pas moins certain que ce ne sont pas les seuls produits fournis par la distillation sèche de l'acide gallique, quelque modérée, quelque régulière qu'elle soit. Du moins, je n'ai jamais pu approcher de la simplicité de ces résultats. J'ai toujours observé qu'il se dégageait de l'eau, quoiqu'en petite quantité, à toutes les époques de la distillation; j'ai toujours vu aussi que la matière tannante dont j'ai fait mention, et qui, je crois bien, est elle-même un produit complexe, se forme conjointement avec l'acide pyrogallique, et ce n'est pas, comme on pourrait le supposer, le résultat d'une réaction partielle et plus avancée de la chaleur; mais bien au contraire une action coïncidente ou même antécédente. On peut facilement s'en convaincre en arrêtant l'opération au point convenable, c'est-à-dire alors qu'il n'y a encore qu'une quantité minime d'acide pyrogallique de produite; car on trouve, dès cette époque, que l'acide gallique a déjà complétement changé de nature, puisque le résidu se dissout entièrement dans une petite quantité d'eau froide, qu'il est coloré en rouge brun, qu'il ne cristallise plus qu'en petits grains sans formes régulières, et que la solution a la propriété de précipiter la gélatine, tandis que si on eût poursuivi la distillation, on serait arrivé à une production plus considérable d'acide pyrogallique, d'eau et d'acide carbonique, puis à un résidu insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis; et tout cela sans outre-passer la température de 250°.

Ainsi, je ne pense pas qu'on puisse admettre que la décomposition soit aussi simple, aussi nette qu'on le prétend; et, selon moi, il se forme, non pas accidentellement, mais nécessairement d'autres produits que ceux

indiqués par les formules. De ce qu'un atome d'acide gallique est exactement représenté par un atome d'acide carbonique, plus un atome d'acide pyrogallique, on n'est pas plus autorisé, à mon avis, à en conclure que ces deux produits seraient les seuls à se former, si l'opération était bien conduite, qu'on ne le serait à admettre, dans la même supposition, que la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque ne devrait fournir que de l'eau et de l'oxamide, puisque ces deux corps réunis représentent l'oxalate primitif, attendu qu'il est notoire que dans cette distillation on ne saurait éviter la production de carbonate d'ammoniaque.

De tout temps les chimistes se sont beaucoup occupés de l'action de la chaleur sur les produits organiques; mais ce n'est que depuis quelques années qu'on a cherché à en mieux apprécier les effets. Je crois avoir été un des premiers à en faire sentir la nécessité; voici du moins comment je m'exprimais en 1822, dans le *Dictionnaire de Technologie*, article *Bain-Marie* : « Jusqu'à présent, disais-je, « on n'a pas fait assez d'attention à la nécessité de rendre bien constante la température des corps sur lesquels on veut étudier l'action de la chaleur : on serait « tout étonné de la grande différence que cette régularité apporte dans les résultats : » et j'en citais un exemple.

Plus tard, j'ai fait voir, en étudiant l'acide méconique, qu'une simple solution dans l'eau de cet acide remarquable, éprouvait, même avant le point de l'ébullition, une réaction telle, qu'il y avait production de deux composés distincts, savoir, de l'acide carbonique d'une part, et de l'autre d'un acide nouveau auquel on donna le

nom de *métaméconique*, acide qui différait essentiellement du premier. Je démontrai aussi que la même métamorphose pouvait s'opérer sans le concours de l'eau, mais à une température bien supérieure et jamais moindre de 220°. Je fis remarquer encore que si cette température était maintenue constante, la réaction cessait entièrement au bout d'un certain temps et qu'il y avait là une intermittence pendant laquelle les élémens du nouveau produit résistaient parfaitement à l'action divellente du calorique ; mais que cette résistance avait sa limite dans une étendue de l'échelle qui n'allait pas au delà de 30° et que si l'on élevait progressivement la température du bain-marie jusqu'à 250° environ, une nouvelle réaction se manifestait par une émission considérable d'acide carbonique et par la volatilisation d'un nouveau composé presque neutre et d'une grande solubilité, c'est-à-dire possédant des caractères tout-à-fait différens de l'acide produit dans la première période. Je regardais ce fait comme le premier de ce genre qui eût été nettement articulé et je le croyais assez important pour mériter de fixer l'attention. Il passa cependant presque inaperçu. Ce fut ma faute, sans doute : je l'avais probablement mal présenté. Quoi qu'il en soit, un de nos plus jeunes et de nos plus habiles chimistes eut occasion, un peu plus tard, en étudiant l'acide gallique, de faire des observations analogues, et de nouveaux exemples étant venus s'ajouter aux précédens, il crut pouvoir en déduire une loi générale portant :

« Qu'un acide pyrogéné quelconque, plus une certaine « quantité d'eau et d'acide carbonique, ou l'un seulement de ces deux composés binaires représente tou-

« jours la composition de l'acide qui l'a produit. »

Je ne sais jusqu'à quel point cette loi, qui ne me paraît pas devoir être spéciale aux acides, recevra, dans toute sa généralité, la sanction de l'expérience; mais ce que je crois pouvoir affirmer dès à présent, c'est que les produits qu'on appelle *acides pyrogénés*, ne sauraient être tous classés dans la même série de composés : car il en est plusieurs qui me paraissent devoir être rangés parmi les corps nommés *indifférens*, et qui, examinés sous ce nouveau point de vue, changeront probablement l'ordre de nos idées à cet égard.

M. Dumas a émis sur ce point une opinion qu'il ne fait connaître que pour la combattre, et qui, cependant, me paraît mériter attention. « Quand on voit se dégager, « dit M. Dumas (1), de l'eau ou de l'acide carbonique « avec tant de facilité, du sein d'une matière organique « qui se change en une autre parfaitement pure, on est « tenté de croire que cette eau ou cet acide préexistaient « et qu'ils ont été séparés par la chaleur. Je ne pense pas, « ajoute M. Dumas, qu'il en soit ainsi, et je crois au « contraire que ces corps proviennent de l'action réci- « proque de deux composés préexistans dans la matière « qui ont agi l'un sur l'autre, à la façon de l'acide oxa- « lique et de l'ammoniaque, dans la production de l'oxa- « mide.

« En effet, si par exemple on peut dire, continue « M. Dumas, en faveur de la préexistence de l'acide « carbonique, que l'acique méconique, en perdant un « atome d'acide carbonique, perd précisément la moitié

(1) Traité de Chimie, t. V, p. 111.

« de sa capacité de saturation, on trouve dans la même « série une preuve de la nullité de cet argument. En « perdant deux atomes d'acide carbonique, l'acide méco- « nique devrait fournir un corps neutre ou moins acide « que le précédent; au contraire, il fournit un acide deux « fois plus énergique. »

M. Dumas a sans doute eu de bonnes raisons pour s'exprimer ainsi; mais je dois avouer qu'en étudiant cet acide, je m'en étais formé une idée bien différente. On en jugera par le passage suivant, extrait du Mémoire où j'ai consigné mes observations (1).

« La capacité de saturation de cet acide (l'acide pyro- « méconique), déduite de son analyse et de la composi- « tion du pyroméconate de plomb, a été trouvée assez « forte, bien qu'inférieure à celle des deux autres. Ce- « pendant, si l'on sature des poids égaux de ces trois « acides par une même solution alcaline, on trouve « une prodigieuse différence entre les quantités d'alcali « absorbées. L'acide pyrogéné n'exige guère que le cin- « quième des deux autres pour manifester une réaction « alcaline; et chose fort étrange, c'est que les cristaux « qui se forment dans cette liqueur alcaline, sont de l'a- « cide presque pur. Il semblerait que ces deux corps « ne peuvent se combiner par leur contact, du moins à « la température ordinaire. »

Plus loin, je dis en outre : « Lorsqu'on voit ainsi une « série de corps qui semblent dériver les uns des autres, « la première idée qui s'offre à l'esprit, c'est que ces

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LI, p. 256.

« corps ont un type commun qui se trouve plus ou moins « modifié par des matières étrangères ; mais s'il en était « ainsi pour le cas qui nous occupe, la capacité de saturation irait toujours croissant à mesure qu'on approcherait davantage de la pureté : et à ce compte notre « acide pyrogéné devrait l'emporter sur les deux autres ; « et c'est précisément le contraire qui arrive. Cependant « si nous observons que ces trois acides méconiques « conservent, au milieu de toutes ces perturbations, une « propriété qui est comme le type de la famille, il nous « faudra bien admettre l'existence d'un radical inamovible qui porte son caractère essentiel partout. »

On voit donc que j'admettais alors et contrairement aux idées de l'époque, la préexistence dans les acides méconiques d'une sorte de radical, non susceptible d'entrer en combinaison avec les alcalis ; et je dois ajouter que ne pouvant concilier cela avec la légère acidité du produit pyrogéné, j'étais tout disposé à attribuer celle-ci à un acide étranger, à l'acide acétique, par exemple, que je savais se former en même temps. Aussi, avais-je annoncé que je me proposais d'étudier de nouveau l'acide pyroméconique sous ce rapport, et il n'a fallu rien moins que l'impossibilité de me procurer ce produit pour différer cet examen. Quant à la capacité de saturation déduite du pyroméconate de plomb, on connaît toute la difficulté qu'on éprouve à obtenir ces sortes de combinaisons dans un état de pureté absolue, et combien il est facile de se tromper à cet égard.

Ce que j'ai dit de l'indifférence de l'acide pyroméconique, sera, à mon sens, plus facile encore à admettre pour l'acide pyrogallique ; car celui-ci, dès sa première

obtention, n'affecte pas sensiblement le tournesol, et Berzélius l'a reconnu dès long-temps.

J'ai cherché à établir comparativement la quantité de potasse nécessaire pour saturer des poids égaux d'acide gallique et d'acide pyrogallique : celui-ci avait été purifié par une deuxième sublimation ; j'ai pris 1 gramme de chacun d'eux, que j'ai fait dissoudre dans des volumes égaux d'eau pure. L'acide gallique a exigé 4,51 de dissolution alcaline pour sa complète saturation ; l'autre a ramené le tournesol au bleu, dès la première goutte de potasse. Ainsi, il me paraît assez évident que la conséquence à laquelle M. Dumas arrive, dans l'hypothèse où l'acide carbonique pourrait être considéré comme préexistant, loin d'être démentie par les faits, se trouverait au contraire fortement appuyée par eux ; et puisqu'on veut que beaucoup de produits, que nous avons tout lieu de supposer parfaitement anhydres, en raison de leur grande stabilité à des températures élevées ; puisqu'on veut, dis-je, que ces corps contiennent néanmoins de l'eau toute formée, dont ils ne peuvent s'isoler qu'en se combinant avec certains corps, on ne devrait pas trouver plus de difficulté à admettre que l'acide carbonique, ou ses élémens, devient la source de leur acidité, puisque leur capacité de saturation diminue à mesure qu'on l'élimine : c'est un fait que j'ai eu occasion de vérifier pour quelques autres acides organiques, et particulièrement pour l'acide tartrique. En effet, si l'on chauffe cet acide, assez seulement pour obtenir ce que Braconnot a nommé l'acide *acide tartrique modifié*, on trouve que celui-ci, comparé à l'acide primitif, a déjà perdu un tiers environ de sa force saturante.

On pourrait donc, jusqu'à un certain point, considérer ces acides comme étant des espèces de carbonates dont les prétendus acides pyrogénés seraient les bases, et en partant de ce même point de vue, l'oléone, la margarone, la stéarone, l'acétone, la succinone, etc., formeraient les bases de leurs acides respectifs dont l'acidité ressortirait également de l'acide carbonique, et je ne fais nul doute que bon nombre d'acides organiques se trouveront dans le même cas.

De nouvelles recherches seraient nécessaires pour venir nous éclairer à cet égard, et nous assurer s'il n'en est pas de l'acide carbonique, par rapport aux acides organiques comme de l'ammoniaque par rapport aux bases organiques dont la capacité de saturation dérive, sinon de l'ammoniaque elle-même, comme je l'avais admis dès le principe, du moins de ses élémens, ainsi que l'a établi M. Liebig dans ces derniers temps.

Au reste, ces considérations nous font voir clairement qu'il existe pour certains composés une manière d'être de leurs élémens qui nous est tout-à-fait inconnue ; on pourrait donc dire en quelque sorte que là cette eau, cet acide carbonique, cette ammoniaque sont et ne sont pas. Leurs élémens se trouvent en présence et dans une sorte de *disponibilité*, qu'on veuille bien me pardonner cette expression ; je les considère comme étant tout prêts à se réunir dans tel ou tel ordre, dans telle ou telle proportion, suivant l'influence du moment : et c'est là ce qui rend si difficile, pour moi du moins, d'ajouter foi entière à ces combinaisons binaires dont on nous affirme si positivement la préexistence dans la plupart des composés organiques. Leurs élémens s'y trouvent, sans aucun

doute ; mais ces mêmes élémens peuvent aussi constituer d'autres combinaisons, et lesquelles devront alors être considérées comme réellement préexistantes. Je ne pense pas que cette question puisse être, de long-temps, résolue d'une manière positive.

Expériences sur quelques points douteux relatifs à l'Action Capillaire;

Par M. Avogadro.

(Memorie dell' Academia reale delle Scienze di Torino, t. xx.)

(extrait.)

I. L'étude de l'ouvrage de M. Poisson, sur la théorie de l'action capillaire, m'ayant donné occasion de remarquer qu'il y avait encore, relativement à cette action, entre les diverses substances, quelques points de fait qui avaient besoin d'être éclaircis, je me déterminai à exécuter une suite d'expériences tendant à écarter les doutes qui se présentaient sur quelques uns de ces points, et à fixer plus exactement quelques données sur lesquelles il pouvait rester de l'incertitude. J'avais particulièrement en vue, en entreprenant ce travail, ce qui regarde l'action du mercure sur lui-même, et celle du verre et de l'eau sur le mercure; mais la liaison des matières m'entraîna à étendre aussi mes recherches à l'action capillaire qu'exercent sur le mercure quelques uns des métaux qui

ne sont pas susceptibles de s'amalgamer avec lui, et à celle que l'huile et les autres corps gras exercent sur l'eau et sur le mercure. L'objet de ce Mémoire est d'exposer ces diverses expériences, les résultats immédiats que j'en ai obtenus et les conséquences que j'ai cru pouvoir en déduire.

II. La formule théorique, établie par M. Poisson, pour exprimer l'élévation ou la dépression h d'un liquide quelconque, dans un tube capillaire de très petit diamètre, est $h = -\frac{b a^2}{\alpha} + \frac{\alpha}{b^3}[b^2 + \frac{2}{3}(1 - b^2)^{3/2} - \frac{2}{3}]$.

Dans cette formule, a^2 est une quantité qui dépend de l'action que les molécules du liquide exercent entre elles; b est le cosinus de l'angle ω, obtus ou aigu, compris entre la partie extérieure de la normale à la surface du liquide menée par le point de contact du liquide avec le tube, et la perpendiculaire élevée du même point sur la paroi du tube de dedans en dehors de celui-ci, angle qui dépend à la fois de l'action des molécules du liquide entre elles, et de celle de la substance du tube sur le liquide; et α est le rayon de la section du tube.

Lorsque le liquide mouille parfaitement la substance du tube, on a $\omega = 180°$ ou $\cos \omega = b = -1$, et par là $h = \frac{a^2}{\alpha} - \frac{1}{3}\alpha$.

Les valeurs de a^2, et de ω ou de b, ne peuvent être déterminées que par expérience pour un liquide, et une matière donnée du tube. On peut déterminer a^2 pour un liquide donné dont on ait observé l'élévation dans un tube de substance quelconque, qui en soit complétement mouillé et d'un rayon connu, en appliquant à cette obser-

vation la deuxième de ces formules, qui ne contient point b. Pour obtenir ensuite la valeur de b, et par là de l'angle ω dans le contact de ce même liquide avec un tube de substance donnée, non susceptible d'en être parfaitement mouillé, il faudra faire une observation de l'élévation ou dépression de ce liquide dans un tube de cette substance, appliquer à cette observation l'expression générale de h fournie par la première formule ci-dessus, en y substituant pour a^2 sa valeur déjà connue, et en tirer la valeur de b; car quant à l'observation immédiate de la grandeur de l'angle ω, il serait à peu près impossible de la faire avec une exactitude suffisante pour cet objet.

On peut aussi déterminer à la fois a et b, en combinant l'observation de l'élévation ou dépression du liquide dans le tube de substance donnée avec celle de quelques autres phénomènes pour lesquels M. Poisson a aussi donné des formules qui renferment ces deux quantités, comme la formule générale de l'élévation ou dépression dans les tubes. Tels sont l'élévation ou la dépression du bord du liquide dans un vase de grandeur indéfinie, ou près d'une lame qu'on y plonge, formée de la substance solide proposée; et l'épaisseur d'une large goutte de liquide dont il s'agit, posée sur un plan de cette substance; mais ces observations sont aussi très difficiles à faire avec précision.

III. Pour l'eau, la valeur de a^2 a été déterminée par son élévation dans des tubes de substance susceptible d'en être parfaitement mouillée, telle que le verre, et elle est maintenant bien connue par les observations de M. Gay-Lussac. Il n'en a pas été de même pour le mercure; on n'a pour ce liquide aucune observation de ce

dans les tubes capillaires, M. Poisson établit, pour la dépression du mercure, dans un tube de verre d'un rayon quelconque α, une expression qui, en négligeant un troisième terme en α^3 se réduit à $\frac{4,5746}{\alpha} - 0,1932\alpha$.

IV. La raison qui a fait préférer à M. Poisson l'usage de l'observation relative au mercure surmonté d'une couche d'eau dans un tube mouillé, à celle de la dépression du mercure dans un tube sans eau, outre la simplicité plus grande de l'équation qu'on en tire, est peut-être la considération que la première soit moins sujette aux erreurs provenant du frottement qui peut s'opposer au libre mouvement du mercure sur la surface du verre. Mais la supposition que l'angle dont b est le cosinus soit le même dans les équations tirées des deux phénomènes dont nous avons parlé, savoir, au contact du verre dans son état ordinaire, et au contact d'une paroi d'eau, ne paraît pas admissible à *priori*; et en tout cas, elle ne serait pas applicable au verre dépouillé de tout voile humide, tel qu'on doit le supposer par exemple dans l'intérieur des tubes barométriques.

Néanmoins, on ne peut douter que les valeurs de a^2 et de b, ainsi déterminées, ne conviennent au moins prochainement à l'action du verre dans son état ordinaire sur le mercure, puisque la formule dont nous venons de parler pour la dépression du mercure dans les tubes capillaires, fondée sur ces valeurs, s'accorde de près avec les observations relatives à cette dépression, et en particulier avec une observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans un tube de verre de $0^{mm}9525$ de rayon qu'il a trouvée de $4^{mm},69$, et pour laquelle la formule ci-

qui aurait lieu au contact d'une paroi d'eau, en partant de la supposition que le verre, dans cet état, est toujours couvert d'un voile d'humidité qui, malgré son peu d'épaisseur, agit sur le mercure, comme le ferait une telle paroi. En conséquence, il crut pouvoir déterminer en même temps la valeur de a^2 relative au mercure, et celle de b ou cos ω relative au contact du mercure et du verre, en combinant l'équation fournie par l'observation d'un des phénomènes dont nous avons parlé ci-dessus, dépendans de l'action capillaire entre le mercure et le verre, savoir, celle de l'épaisseur d'une large goutte de mercure placée sur un plan de verre, avec l'observation de la dépression d'une colonne de mercure, surmontée d'une couche d'eau dans un tube bien mouillé par ce dernier liquide : genre de phénomène pour lequel M. Poisson a déduit de sa théorie une formule particulière qui contient la quantité $a^2 b$, a^2 étant ici relatif au liquide inférieur, et b le cosinus de l'angle ω qui aurait lieu au contact de ce liquide avec une paroi qui serait formée par le liquide supérieur, dont le tube est mouillé. Il a appliqué ce calcul aux résultats des observations de M. Gay-Lussac, relatives à ces deux phénomènes ; il en a déduit, pour la valeur de a^2, relative à l'action du mercure sur soi-même $a^2 = 6{,}5262$, ou $a = 2{,}5546$, le millimètre étant toujours pris pour l'unité de longueur et pour la valeur de b ou du cosinus de l'angle ω, supposé le même au contact soit du verre, soit d'une paroi d'eau, cos $\omega =$ 0,70091, qui répond à $\omega = 45^\circ\ 30'$, valeurs un peu différentes de celles admises par Laplace.

En introduisant ces valeurs de a^2 et de b dans la formule générale de l'élévation ou dépression des liquides

du mercure sur soi-même, et à celle du verre sur lui, étant toujours en partie fondées sur un phénomène difficile à observer exactement, et dont l'erreur peut avoir une grande influence sur les résultats dont il s'agit, j'ai cru devoir chercher à déterminer plus directement la valeur de a^2 pour le mercure, d'une manière analogue à ce qu'on a pratiqué pour l'eau, savoir, par son élévation dans un tube qui en soit mouillé : valeur qui, substituée dans la formule relative à l'élévation ou dépression des liquides de matière donnée, devait donner ensuite plus exactement aussi la valeur de b relative au contact du mercure, soit avec le verre, soit avec une paroi d'eau. Or, les tubes *amalgamés* à leur surface intérieure peuvent seuls être considérés comme susceptibles d'être parfaitement *mouillés* par le mercure, ou comme ayant leurs parois formées de ce métal liquide même. J'ai donc entrepris des observations de ce genre, savoir, j'ai cherché à déterminer l'élévation que le mercure offrirait dans un tube capillaire formé d'un métal susceptible de s'amalgamer avec lui, et qu'on y plongerait, après l'avoir en effet bien amalgamé intérieurement.

L'opacité des tubes métalliques ne permettant pas d'observer l'élévation ou la dépression des liquides dans leur intérieur, due à l'action capillaire, ni en plongeant les tubes dans le liquide, ni en les faisant communiquer avec les vases qui le contiennent, je pensai d'abord à me procurer un appareil commode pour observer l'élévation du mercure qui devait avoir lieu dans les tubes amalgamés que je voulais mettre en expérience. Celui que j'employai consiste essentiellement dans une colonne verticale, portée sur un piédestal, le long de laquelle on

peut faire monter ou descendre, au moyen d'une vis, un curseur portant un bras horizontal, auquel le tube est fixé en position verticale par une pince à vis. Cette disposition me permettait de plonger plus ou moins, et d'une manière graduée et mesurable, le tube dans un vase rempli de mercure, placé sur le pied même de l'instrument, jusqu'à ce que ce liquide s'y montrât par les bords de sa surface concave à son orifice supérieur ; l'élévation que le bord du tube présentait alors au dessus de la surface plane du mercure dans le vase, et qui était indiquée par une division en millimètres, tracée tout autour du tube même à l'extérieur, me donnait l'élévation du bord de la colonne liquide contenue dans le tube, au dessus du niveau extérieur ; il était facile d'évaluer ensuite, d'une manière suffisamment exacte, la flèche du milieu de la concavité du mercure dans le tube, de manière à en déduire l'élévation du point du milieu au dessus de ce même niveau. J'ai fait les expériences dont il s'agit avec des tubes de laiton, d'étain et de cuivre ; elles m'ont donné toutes à peu près les mêmes résultats ; mais celles qui me paraissent mériter le plus de confiance sont celles qui ont été faites avec le tube de cuivre.

Le tube dont j'ai fait usage avait 20 millimètres juste de longueur ; son diamètre intérieur, déterminé par le poids de mercure qu'il se trouva contenir, lorsqu'il en était entièrement rempli, était de $2^{mm},70$, ou son rayon de $1^{mm},35$. J'observerai d'abord qu'ayant mis en expérience ce tube, après l'avoir bien nettoyé en dedans, avant d'en avoir amalgamé la surface, le mercure dans lequel je l'enfonçai, ne put jamais monter à l'orifice,

même lorsque le bord supérieur du tube était au niveau du mercure du vase : ce qui montre que le mercure éprouve une dépression dans le tube de cuivre, tant que sa surface est dans son état naturel, et avant que le mercure ait eu le temps de l'attaquer sensiblement. Pour amalgamer ensuite exactement les parois intérieures de ce tube, j'en bouchai une des extrémités avec une boule de cire, je le remplis entièrement de mercure, en le tenant verticalement de manière que le mercure faisait une convexité au dessus de son bord supérieur, et je le laissai en cet état plus de vingt-quatre heures. L'extrémité supérieure est celle que j'ai eu soin, par la suite, de laisser toujours en haut, lorsque je plongeai le tube dans le mercure, dans les expériences d'ascension par l'action capillaire, après l'amalgamation. Et comme j'ai répété et varié ces expériences pendant plusieurs jours consécutifs, je remplissais de nouveau le tube de mercure de la même manière, à la fin des expériences de chaque jour, pour le garder, ainsi rempli, en situation verticale jusqu'au moment des expériences du lendemain. Le tube était alors évidemment blanchi par le mercure dans son intérieur, et dans ses bords qui avaient été en contact prolongé avec le mercure. Je le mis en expérience dans mon appareil, en l'enfonçant d'abord entièrement dans le mercure, afin qu'on pût le considérer comme bien *mouillé* par ce liquide, qui devait nécessairement s'attacher à la surface amalgamée, puis l'élevant doucement, le mercure dans son intérieur suivait le bord, à mesure que je l'élevais ; j'observais la hauteur du bord du tube au dessus du niveau dans le vase, d'après l'échelle tracée

sur la surface extérieure du tube, lorsque le mercure dans le tube avait pris une surface bien concave, sans que son bord eût quitté sensiblement le bord du tube. Je frappais alors à petits coups l'appareil, pour détruire les effets accidentels de la résistance du frottement, et si, comme il arrivait quelquefois, les bords de la surface concave du mercure dans le tube, quittaient sensiblement le bord du tube en s'abaissant, j'enfonçais un peu le tube jusqu'à ce qu'il y eût de nouveau coïncidence entre les bords de la concavité du mercure et le bord du tube, ou bien j'évaluais à vue, lorsqu'il ne s'agissait que de quelques fractions de millimètre, l'abaissement qui avait eu lieu, et je notais l'élévation définitive qui en résultait pour le point du milieu de la concavité au dessus du niveau de la surface du mercure dans le vase, en ayant égard à la flèche de la concavité qui devait être, et qui paraissait en effet à l'œil peu différente du rayon du tube, savoir, $1^{mm}\frac{1}{3}$; je variais ensuite l'expérience, en élevant d'abord le tube au point que le mercure y contenu quittât entièrement son bord supérieur et se trouvât de plusieurs millimètres au dessous; puis l'enfonçant de nouveau jusqu'à ce que les bords de la concavité du mercure fussent arrivés encore au bord du tube, en frappant toujours de temps en temps de petits coups sur l'appareil. L'élévation de la colonne au dessus du niveau extérieur dans le vase, déterminée dans cette circonstance, était en général un peu moindre que celle qui avait lieu, en élevant peu à peu le tube d'abord plongé en entier dans le mercure, le frottement agissant maintenant en sens opposé, c'est-à-dire tendant à maintenir le mercure plus

bas dans le tube, au lieu d'en favoriser l'élévation. La moyenne de toutes les expériences m'a donné $3^{mm},5$ pour l'élévation du mercure qui avait lieu dans ce tube amalgamé. J'ai dit que son diamètre intérieur, avant l'amalgamation, avait été trouvé de $2^{mm},70$, ou son rayon de $1^{mm},35$, l'amalgamation ne parut pas avoir changé sensiblement ce diamètre; cependant, comme on pouvait remarquer une petite corrosion dans son bord supérieur, qui avait été le plus constamment dans le mercure dans l'intervalle des expériences d'un jour à celles de l'autre, j'ai cru devoir évaluer à $1^{mm},4$ le rayon moyen du tube dans la partie où le mercure s'arrêtait. La température à laquelle toutes ces expériences ont été faites n'a varié qu'entre $10°$ et $14°$ centig.; en sorte qu'on peut les considérer comme se rapportant à environ $12°$ centig., température peu différente de celle à laquelle ont été faites les observations de M. Gay-Lussac, dont j'ai parlé plus haut. Cela posé, en appliquant à ce résultat présenté par le tube amalgamé la formule pour l'élévation des liquides dans les tubes capillaires qui en sont mouillés, on aura, pour déterminer la constante a^2, relative à l'action du mercure sur soi-même, l'équation $3,5 = \frac{a^2}{1,4} - 0,47$, de laquelle on tire $a^2 = 5,56$, et par là $a = 2,357$, ou avec deux décimales $2,36$, au lieu de $a^2 = 6,53$, et $a = 2,55$, valeurs à quoi se réduisent celles admises par M. Poisson, en les bornant à deux décimales, ou de $a^2 = 6,56$, et $a = 2,56$ que nous a données ci-dessus la combinaison des expériences de M. Gay-Lussac sur l'épaisseur de la goutte de mercure et sur la dépression du

mercure dans les tubes capillaires. Si l'on cherche par le calcul quelle est l'élévation que le mercure aurait dû présenter dans notre tube amalgamé, pour donner pour a^2 et pour a les unes ou les autres de ces valeurs, fort peu différentes entre elles, on trouve $4\frac{1}{2}$ millimètres, valeur que mes observations paraissent absolument exclure comme excessive. Les expériences de Guyton de Morveau sur l'adhésion du disque des métaux susceptibles d'amalgamation, à la surface du mercure, calculée par la formule de M. Poisson pour ce genre de phénomènes, donneraient au contraire, comme on peut voir dans mon Mémoire, des valeurs de a^2 et de a encore inférieures à celles déduites de mes expériences sur les tubes amalgamés ; mais Guyton ne paraît pas avoir eu soin de bien amalgamer ses disques, avant de les mettre en expérience, et ses résultats ont dû rester en conséquence au dessous du vrai.

VI. En supposant maintenant que la valeur $a^2=5{,}56$, que les expériences sur les tubes amalgamés nous ont donnée, soit à peu près exacte, nous pouvons chercher à déterminer b ou le cosinus de l'angle ω qui a lieu au contact du mercure avec le verre dans son état ordinaire, en faisant entrer cette valeur dans la formule fournie par l'observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans le tube de verre de $0^{mm},9525$ de rayon, citée plus haut. Or, je trouve qu'on satisfait à cette équation en prenant $b=0{,}8440$, ce qui répond à $\omega=32^{\circ}\frac{1}{2}$ environ, au lieu de $45\frac{1}{2}$ admis par M. Poisson, ou près de 45° que j'avais déduit plus haut des expériences de M. Gay-Lussac sur le mercure en contact avec le verre.

D'après ces valeurs $a^2 = 5{,}56$ et $b = 0{,}844$, la formule générale, pour la dépression du mercure dans un tube de verre de rayon α, deviendrait $h = \frac{4{,}6926}{\alpha} - 0{,}2470\,\alpha$, au lieu de $h = \frac{4{,}5726}{\alpha} - 0{,}1932\,\alpha$, formule de M. Poisson réduite à deux termes.

Cette détermination de la valeur de b, et par là de l'angle ω au contact du mercure avec le verre, en partant de la valeur de a^2 trouvée par les expériences sur les tubes amalgamés, est d'ailleurs déduite, comme on a vu, de l'observation de M. Gay-Lussac, sur la dépression du mercure dans un tube de verre. Pour avoir tous les résultats entièrement fondés sur mes expériences, j'ai cru devoir faire moi-même des observations sur la dépression du mercure dans les tubes de verre, d'autant plus que les observations d'autres physiciens à cet égard ne sont pas tout-à-fait conformes à celles de M. Gay-Lussac, et que le frottement du mercure avec le verre peut occasionner des altérations accidentelles assez considérables dans cette dépression. Ce phénomène ne pouvant être observé immédiatement, comme l'ascension des liquides à surface concave, dans des tubes simplement plongés dans le liquide, je me suis servi, pour ces expériences sur la dépression du mercure, ainsi que pour d'autres dont il sera parlé ci-après, d'un appareil qu'on peut appliquer également aux observations de dépression ou d'élévation dans des tubes de substance transparente, et qui consiste essentiellement dans un tube recourbé, communiquant avec un réservoir contenant le liquide, et disposé de

manière à pouvoir mesurer exactement les différences de niveau du liquide dans le tube et dans le réservoir. Le tube que j'ai appliqué à cet appareil, pour les expériences sur le mercure, avait, dans sa partie verticale, d'après le poids du mercure qui était contenu dans une portion déterminée de sa longueur, le diamètre de $1^{mm},60$, ou le rayon de $0^{mm},80$. Par un grand nombre d'observations faites, les unes en inclinant d'abord l'appareil de manière que le mercure descendît dans le tube, et observant ensuite le point auquel il montait, après le rétablissement dans la situation horizontale, les autres en l'inclinant au contraire de manière que le mercure montât dans le tube, puis le remettant doucement dans sa position naturelle, et frappant dans tous les cas de petits coups latéralement sur la monture de l'appareil, pour aider le mercure à vaincre les résistances accidentelles du frottement, etc., j'ai trouvé, par une moyenne entre toutes les observations, une dépression de $5^{mm}\,\frac{1}{8}$, ou soit $5^{mm},125$: la température était encore, pendant ces expériences, entre $10°$ et $14°$ centig.

Cette dépression de mercure $5^{mm},125$, dans un tube de $0^{mm},8$ de rayon, introduite avec la valeur $5,56$ de a^2 que j'ai trouvée par les expériences sur les tubes amalgamés, dans la formule générale de l'élévation ou de la dépression des liquides dans les tubes citée plus haut, donne pour la détermination de b une équation à laquelle je trouve qu'on satisfait en prenant $b = 0,7621$, ce qui répond à $\omega = 40° 21'$ ou environ $40°\,\frac{1}{3}$. Tel serait donc l'angle de la surface du mercure avec le verre, donné par la combinaison de mes expériences sur l'élévation du

mercure dans les tubes amalgamés et sur sa dépression dans le tube de verre, au lieu de 32° $\frac{1}{2}$ seulement qui résultait de la combinaison des premières de ces expériences avec celles de M. Gay-Lussac, sur la dépression du mercure dans les tubes de verre. On voit que cette valeur s'approche beaucoup plus de celle qui résultait de la combinaison des observations de M. Gay-Lussac sur l'épaisseur de la goutte de mercure, et sur la dépression de ce liquide dans les tubes de verre et qui diffère peu elle-même de celle admise par M. Poisson, d'après d'autres considérations. Quant à la valeur adoptée par Laplace, dans la table citée ci-dessus, celle que nous venons de trouver n'en diffère que de 3° environ.

En substituant ces valeurs de a^2 et de b, $a^2 = 5,56$, et $b = 0,7621$ dans la formule générale approchée de l'élévation ou dépression des liquides dans les tubes capillaires, elle fournit, pour la dépression du mercure dans un tube de rayon α, l'expression $h = \frac{4{,}2373}{\alpha} - 0{,}2146\,\alpha$, qui donne en général des dépressions un peu moindres que celle adoptée par M. Poisson, et que celle que j'avais déduite ci-dessus des expériences de M. Gay-Lussac sur cette dépression, combinées avec les miennes sur l'ascension du mercure dans les tubes amalgamés.

VII. En supposant maintenant à la constante a^2, dépendante de l'action du mercure sur soi-même, la valeur 5,56 que mes expériences sur les tubes amalgamés lui assignent, nous pouvons aussi calculer la valeur de l'angle ω, qui aurait lieu au contact de la surface du mercure avec une paroi d'eau, et dont nous n'avons pas cru

pouvoir admettre *à priori* l'égalité avec celui qui a lieu au contact du mercure avec le verre dans son état ordinaire. Il ne faut pour cela qu'introduire cette valeur de a^2 dans la valeur de $a^2\,b$, fournie par l'observation de M. Gay-Lussac, relative à la dépression du mercure dans un tube capillaire mouillé d'eau, et où la colonne de mercure était couverte d'une couche d'eau, selon la formule de M. Poisson pour cet objet. Cette valeur, dont M. Poisson a déjà fait usage, est $a^2 b = 4{,}5704$; on aura donc $5{,}56\,b = 4{,}5704$, d'où $b = 0{,}8220$: ce serait là le cosinus de l'angle ω au contact entre le mercure et une paroi d'eau, ce qui répond à $34°\ 43'$ pour la valeur de cet angle. Elle dépasserait, quoique de fort peu, celle de l'angle qui aurait eu lieu au contact entre le mercure et le verre, en le calculant par notre valeur de a^2, combinée avec l'observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans les tubes capillaires, savoir, $32\frac{1}{2}$; mais elle serait au contraire notablement moindre que $40\frac{1}{5}$ que j'ai déduit pour cet angle au contact du verre, de la même valeur de a^2, combinée avec les résultats de mes propres expériences sur la dépression du mercure dans les tubes de verre. Mais encore ici, pour avoir une valeur de cet angle, au contact avec le mercure et l'eau déterminé entièrement par mes propres observations, et comparable aux autres résultats donnés par la réunion de celles-ci, j'ai cru devoir faire moi-même une observation du genre de celle de M. Gay-Lussac, dont je viens de parler, savoir, sur la dépression du mercure surmonté d'une couche d'eau dans un tube de verre mouillé.

Je me suis servi, pour les expériences sur ce point, du même appareil à tube recourbé dont j'ai parlé pour les

observations de la dépression du mercure dans le verre sans eau. J'ai introduit pour cela un peu d'eau dans la partie verticale du tube, puis j'ai versé le mercure dans le vase ; ce liquide, passant dans le tube, chassa l'eau devant lui, mais en la traversant en partie ; en sorte qu'il resta d'abord quelques globules d'eau interposés dans la colonne de mercure ; je les en chassai en frappant doucement l'appareil, en sorte que la colonne de mercure se trouva enfin sans interruption dans le tube, et en contact avec la couche d'eau qui la recouvrait. J'avais soin, avant chaque observation, d'incliner l'appareil de part et d'autre, afin de faire bien mouiller d'eau les parois du tube, tant au dessus de la couche d'eau que dans la partie occupée par le mercure. J'observais d'ailleurs la position de la colonne composée, alternativement à la suite des inclinaisons en sens opposé, pour compenser les effets du frottement. Le résultat de la série des expériences de ce genre, qui me paraît mériter le plus de confiance, est que dans mon tube de $1^{mm},6$ de diamètre intérieur ou $0^{mm},8$ de rayon, et la colonne de mercure étant surmontée d'une couche d'eau de $8^{mm},3$ d'épaisseur, prise entre le point le plus bas de la surface concave supérieure de l'eau, et le sommet de la colonne de mercure, la dépression était par une moyenne $5^{mm},195$. La température, pendant ces expériences, était d'environ 12° centig.

En appliquant à ce résultat la formule de M. Poisson pour cet objet, on trouve $a^2 b = 3,849$, valeur un peu moindre que celle déduite de l'expérience de M. Gay-Lussac 4,5704. En faisant $a^2 = 5,56$, on aura, selon mon observation, $b = \cos\omega = \frac{3,849}{5,56} = 0,6923$, ce qui donne

pour l'angle du mercure en contact avec une paroi d'eau, 46° 11′, ou à peu près 46°, valeur notablement plus grande que celle que nous avons trouvée par notre détermination de a^2 pour le mercure, combinée avec mes expériences sur la dépression du mercure dans les tubes capillaires, pour l'angle du mercure avec le verre, savoir, 40° $\frac{1}{3}$. Il s'ensuivrait donc de l'ensemble de mes expériences que la surface du mercure serait un peu moins convexe en contact avec une paroi d'eau qu'avec une paroi de verre, ou, en d'autres termes, que l'eau exercerait une action plus forte sur le mercure que n'exerce le verre. On se serait plutôt attendu au contraire, d'après la densité considérable du verre comparée à celle de l'eau; mais on verra ci-après quelques réflexions à cet égard.

VIII. Mais quel que soit l'angle que la surface du mercure fait avec le verre dans son état ordinaire et qui, combiné avec l'action du mercure sur lui-même, détermine la dépression du mercure dans les tubes capillaires, il reste maintenant à savoir si cet angle est le résultat de l'action de la substance même du verre sur le mercure, ou s'il dépend en partie du moins de l'eau et de l'air, qu'on peut supposer adhérens à la surface du verre dans cet état, et si par conséquent cet angle et la dépression du mercure qui en est la suite, restent constans dans tous les états du verre, ou si cet angle et cette dépression changent, lorsqu'on cherche à dépouiller le verre de ce voile d'eau et d'air dont il peut être revêtu; d'autant plus que l'égalité approchée que quelques unes des combinaisons des expériences permettent encore d'admettre, comme on a vu, entre l'angle de la surface du mercure avec le

verre dans son état ordinaire, et celui avec une paroi d'eau, paraîtrait pouvoir servir d'appui à la supposition, que c'est à une couche d'eau appliquée à la surface du verre et non à la substance même du verre que l'on doit attribuer le degré d'action que le verre exerce sur le mercure, dans son état ordinaire.

Les résultats de la comparaison que Cavendish a faite autrefois des indications d'un baromètre à large cuvette avec celles d'un baromètre à siphon, dans la supposition que l'action capillaire soit égale dans les branches de ce dernier, s'accordent d'assez près avec les dépressions calculées d'après l'effet de la capillarité dans le verre à l'état ordinaire, soit par les données de Laplace, selon la table que Bouvard en a déduite, soit par la formule et les valeurs de a^2 et de b, admises par M. Poisson, pour porter à croire qu'il n'y a pas de différence notable dans l'action du verre sur le mercure, soit qu'il se trouve exposé à l'air, comme à l'ordinaire, soit qu'il soit placé dans le vide sec, tel qu'on doit le supposer au haut d'un baromètre; quoique, en ce cas, on ne puisse guère admettre, comme je l'ai déjà dit, que le verre retienne à sa surface le voile d'eau qu'on voudrait y supposer dans l'état ordinaire. Cependant, plusieurs physiciens ont cru remarquer que dans les baromètres à siphon, le mercure offre constamment une surface moins convexe dans la longue branche, au dessous du vide barométrique, que dans la courte, dont l'intérieur communique avec l'air libre; d'où il suivrait que la force de dépression doit y être moindre et que dans les baromètres à large cuvette l'effet de la capillarité ne doit pas être considéré comme égal à celui

qui a lieu dans les tubes ouverts. Il paraît même que Lavoisier et Laplace ont réussi à obtenir un baromètre à surface plane, et par conséquent exempt de l'effet de la capillarité, et ont attribué ce fait à l'exclusion complète de l'humidité. On sait en outre que plus anciennement Casbois a publié des expériences par lesquelles il était parvenu à faire prendre au mercure une surface plane, et même concave, dans les tubes de verre, et cela en faisant bouillir le mercure dans ces tubes mêmes un grand nombre de fois : ce qui lui a fait penser que le voile d'eau adhérent à la surface du verre exposé à l'air, et qui empêche, selon lui, l'action propre de la substance de verre sur le mercure, ne peut être chassé que par ces longues ébullitions. M. Dulong a répété dernièrement ces expériences et en a obtenu les mêmes résultats, selon ce qui est rapporté dans la *Théorie de l'action capillaire* de M. Poisson ; mais il a remarqué que le mercure s'oxide en partie par ces ébullitions répétées, et il pense que c'est l'oxide ainsi formé, qui, se dissolvant dans le mercure même, en altère les propriétés, relativement à l'action capillaire, et lui fait prendre une surface concave et une élévation au contact du verre ; et en effet, cette circonstance n'a plus lieu, selon ces expériences, lorsque l'ébullition du mercure se fait dans une atmosphère de gaz hydrogène, quelque long-temps qu'on la continue. Cependant on pourrait conserver des doutes sur cette explication et avoir quelque peine à croire qu'une aussi petite quantité d'oxide que celle qu'on pourrait admettre en solution dans le mercure liquide, pût changer à ce point l'action capillaire qui lui est propre.

IX. Il restait donc, dans tout cela, un nuage d'incertitude qu'on pouvait désirer d'écarter, soit par l'intérêt que présente pour la science en elle-même tout ce qui tient aux actions qu'exercent entre elles des substances aussi généralement employées dans nos expériences, que le verre, l'eau et le mercure, soit par l'application dont cet objet est susceptible relativement à la construction et à l'usage du baromètre.

Dans cette vue, j'ai cru devoir m'assurer d'abord, par des expériences directes, dans le vide sec, produit par la machine pneumatique, et à l'aide de l'acide sulfurique concentré, placé sous le récipient, et sans employer l'action de la chaleur sur le verre, si en effet la capillarité entre le verre et le mercure y était la même qu'à l'air libre : expérience très simple, et qui cependant n'avait pas encore été faite, que je sache, du moins avec le soin convenable.

Je me suis servi encore, pour cette expérience, de l'appareil à tube recourbé dont j'ai parlé, par lequel j'avais déterminé la dépression du mercure dans un tube capillaire de verre de $0^{mm},8$ de rayon, exposé à l'air libre. Y ayant versé le mercure, ce liquide se fixa dans le tube, à très peu près au même point au dessous du niveau du mercure dans le vase, que j'avais trouvé dans les expériences citées, savoir, à $5^{mm}\frac{1}{4}$. Je plaçai l'appareil dans cet état sous le récipient d'une très bonne machine pneumatique, avec à côté un vase plat et assez large, contenant de l'acide sulfurique concentré. On fit le vide à 2 ou 3 millimètres de pression près, et on y laissa l'appareil pendant environ 24 heures, en faisant agir de nou-

veau les pistons de temps en temps, pour maintenir toujours le vide au même degré. Au bout de ce temps, le mercure se maintenait encore dans le tube au même point qu'auparavant et y revenait toujours, après quelques oscillations, lorsqu'on en dérangeait l'équilibre par de petits mouvemens donnés à la machine. Dans tout le cours de l'expérience, le sommet de la colonne de mercure présenta toujours la convexité ordinaire qu'il avait dans le tube exposé à l'air.

Cette expérience me semble mettre hors de doute que le verre placé et retenu même long-temps dans le vide sec, n'éprouve à sa surface aucune modification qui change son action capillaire sur le mercure. Cependant, on aurait pu soutenir encore que l'exposition du verre au vide sec, à la température ordinaire, ne suffit pas pour le dépouiller du voile humide qu'on pourrait supposer adhérent à sa surface, et auquel on attribuerait le degré d'action sur le mercure qu'il montre à l'air libre, l'attraction du verre pour l'eau pouvant l'empêcher de se vaporiser, même après la suppression de toute pression de l'air et de la vapeur. Je résolus donc, pour ôter tous les doutes à cet égard, d'essayer l'action capillaire du verre sur le mercure, après qu'on l'aurait fortement chauffé dans le vide sec même, qu'on l'aurait laissé refroidir dans ce même vide et qu'on y aurait introduit alors le mercure, d'abord retenu lui-même long-temps dans ce vide sec et sans permettre à la surface intérieure du tube de venir en contact avec l'air libre, ni avant, ni pendant l'observation. Je ne voulais pas échauffer le verre en contact avec le mercure même, quoique dans le vide, où on au-

rait pu craindre l'oxidation du mercure, pour éviter encore toute altération que le mercure chauffé, ou sa vapeur, eût pu occasionner à la surface du verre même. J'imaginai pour cela, et je fis construire un appareil disposé comme il suit.

Un tube capillaire de verre adapté au goulot dont était garni inférieurement un vase ouvert par en haut, et qu'on pouvait placer sous le récipient de la machine pneumatique, sortait en direction horizontale par une ouverture latérale, pratiquée au dessous du récipient, et dans laquelle il était mastiqué ; à une certaine distance des parois extérieurs du récipient ce tube se courbait vers le haut et présentait une portion de sa longueur verticale et rectiligne, au haut de laquelle il se repliait de nouveau en bas, pour venir rentrer sous le récipient ; en sorte que ce tube avait ses deux extrémités ouvertes sous le récipient, tandis qu'une grande partie de sa longueur restait au dehors. Dans un entonnoir de verre, placé sur l'orifice du vase avec lequel ce tube communiquait, était posé un sachet de boyau, contenant du mercure, mais dans la partie supérieure duquel on avait pratiqué quelques ouvertures pour laisser une libre issue à l'air ; et à l'extrémité inférieure de la verge métallique, passant par une boîte à air, au sommet du récipient, était jointe une lancette disposée de manière qu'en abaissant la verge, cette lancette devait percer le boyau et laisser écouler le mercure dans le vase, et par là dans la partie horizontale et verticale du tube. Tout étant ainsi disposé, et un vase plat, contenant de l'acide sulfurique concentré, étant placé sous le récipient, à côté du vase dont j'ai

parlé, on fit le vide, à quelques millimètres près de pression, dans le récipient et par conséquent dans tout l'intérieur du tube, et après plusieurs heures pendant lesquelles on maintint le vide au même degré d'exactitude, on chauffa fortement la partie verticale du tube, au dehors du récipient, à l'aide d'une lampe à esprit de vin, dont on souffla la flamme contre elle, dans toute sa longueur et tout autour d'elle. Alors on laissa refroidir le tube, et perçant ensuite le sachet contenant le mercure, celui-ci s'écoula dans le vase, et passa aussi dans le tube, dont l'intérieur avait été ainsi séché à une chaleur intense dans le vide sec. Le mercure se fixa dans le tube à un point visiblement au dessous du niveau du mercure dans le vase; et ce point resta le même lorsqu'on introduisit ensuite l'air dans le récipient et qu'on enleva celui-ci, et le vase rempli d'acide sulfurique, et même après qu'on eût laissé l'appareil exposé à l'air pendant 48 heures, en l'agitant de temps en temps pour faciliter le contact de la surface intérieure du tube de verre avec l'air qui y avait pénétré.

Il paraît bien démontré par cette expérience que le verre a naturellement, et abstraction faite de tout voile humide qui puisse être adhérent à sa surface exposée à l'air libre, la propriété de laisser déprimer le mercure au dessous du niveau dans les tubes capillaires, de la même quantité qui s'observe dans l'état ordinaire, ce voile, s'il existe dans ce dernier état, n'ayant pas probablement assez d'épaisseur et de continuité, eu égard aussi au degré d'action de l'eau sur le mercure, pour changer sensiblement l'action qu'exerce par lui-même le verre dé-

pouillé de ce voile. En effet, il n'y a aucune apparence que le verre puisse retenir un tel voile à une température approchant de la chaleur rouge dans le vide sec, et ce voile une fois chassé, sa surface ne pouvait le reprendre dans le cas de notre expérience, continuant à rester dans le vide sec, où elle ne trouvait aucune vapeur aqueuse à attirer. D'un autre côté, cette surface intérieure du tube aurait repris ensuite ce voile, lorsqu'elle fut restée en contact, pendant un temps considérable, avec l'air à l'état ordinaire, et si ce voile eût eu quelque influence, la dépression eût été différente d'un cas à l'autre, ce qui n'a pas eu lieu.

D'après cela, si Casbois est parvenu, par une longue ébullition du mercure dans les tubes de verre, à faire que la surface du mercure y devînt plane ou concave, et que ce liquide s'y élevât au lieu de s'y déprimer par l'effet de la capillarité, on peut l'attribuer ou à l'altération du mercure même par une petite quantité d'oxide qui s'y soit formé et dissous, comme le pense M. Dulong, ou peut-être, plus probablement, à des particules imperceptibles de mercure qui se soient insinuées, pendant ces longues ébullitions, dans les petites cavités de la surface du verre et y soient restées adhérentes, de manière à présenter comme une paroi formée en partie de mercure même, laquelle aurait agi sur le mercure pour l'élever, comme dans les tubes amalgamés; et en effet, Casbois et M. Dulong ont remarqué eux-mêmes que la surface du verre en était salie et rendue opaque. La décision de ce point est d'ailleurs étrangère à l'objet de mes expériences, qui était seulement de prouver que le verre, dépouillé de tout voile humide, exerce sur le mercure sensible-

ment la même action que le verre dans son état ordinaire, lorsque toute cause accidentelle est écartée.

X. Au reste, je penche à croire que l'angle que la surface des liquides fait avec les surfaces des corps solides qu'ils ne mouillent pas, et la dépression ou élévation qui en résulte dans les tubes, d'après l'intensité d'action que ces liquides exercent d'ailleurs sur leurs propres molécules, ne fournit pas une mesure de l'action que les corps solides exercent sur ces liquides, comparable à celle de l'action des corps liquides sur eux-mêmes, fournie par l'élévation de ces liquides dans les tubes qui en sont complétement mouillés, ou ce qui revient au même dans des tubes qui seraient formés de ces mêmes liquides. En effet, puisque les liquides susceptibles de mouiller complétement un tube, ne prennent la concavité et l'élévation qui leur convient, d'après leur action sur eux-mêmes, que lorsque le mouillage a eu effectivement lieu, quoique la substance du tube doive exercer en ce cas sur le liquide une action plus forte que celle du liquide sur lui-même, il paraît s'en suivre que lorsque le mouillage ne pourra s'effectuer faute d'action suffisante de la substance du tube sur le liquide, on n'aura aucun moyen de faire exercer à cette substance, sur le liquide, même le degré d'action qui lui appartiendrait, si le tube était à l'état liquide ; et que ce contact intime, qui permet à l'action capillaire d'un corps sur l'autre de s'exercer complétement, ne peut réellement avoir lieu qu'entre des corps liquides, ou peut-être même qu'entre les parties d'un même liquide.

Ainsi, quoique les expériences nous aient montré l'ac-

tion du verre sur le mercure, relativement aux phénomènes capillaires, peu différente et même inférieure à celle de l'eau pour le mercure, telle que cette dernière a été déterminée par la dépression du mercure, surmonté d'une couche d'eau, dans un tube mouillé, il se pourrait que cette action du verre sur le mercure, théoriquement parlant, et telle que le verre l'exercerait, s'il était liquide lui-même, fût réellement beaucoup plus grande que celle de l'eau sur le mercure, et même capable de produire une élévation au lieu d'une dépression, que les observations nous présentent.

Mais ces réflexions ne tendent qu'à modifier nos idées sur les conséquences théoriques qu'on peut déduire du phénomène de la capillarité, et n'empêchent pas qu'on détermine l'action des solides et des liquides entre eux, telle qu'elle résulte de ces phénomènes mêmes, soit que ceux-ci tiennent à l'action intime entre ces corps, soit qu'ils soient modifiés par l'état d'agrégation où ces mêmes corps se trouvent. C'est sous ce rapport que la détermination de l'action que les métaux non susceptibles d'être amalgamés avec le mercure, exercent sur ce liquide, d'après les phénomènes de capillarité qu'ils présentent avec lui et sur laquelle j'ai fait aussi quelques expériences, ainsi que je l'ai déjà annoncé, ne laisse pas d'avoir quelque intérêt pour la science : je vais donc en exposer ici les résultats.

XI. J'ai fait des expériences de ce genre sur des tubes de fer et de platine. J'attachai pour cela ces tubes à mon appareil à vis, dont j'ai parlé pour les expériences d'ascension du mercure dans les tubes amalgamés ; mais

comme il s'agissait ici d'observer une dépression, j'ai dû y apporter une modification qui permettait d'enfoncer le tube métallique dans le mercure, au point que son bord fût au dessous du niveau du mercure dans le vase et que le sommet de la colonne de mercure pût arriver par là jusqu'au bord même du tube, comme cela s'obtenait par l'élévation du tube dans le cas d'ascension, et de mesurer l'enfoncement où le bord du tube se trouvait alors au dessous du niveau, enfoncement qui devait donner ainsi immédiatement la dépression de la colonne de mercure dans le tube, au dessous du même niveau. Dans cette vue, j'entourai le tube métallique sur lequel je voulais expérimenter, d'environ 20 millimètres de longueur, d'une espèce de rebord beaucoup plus large que lui, formé par un bout du tube de verre, par la partie inférieure duquel je faisais entrer à force le petit tube, à travers un bouchon de liége. Je fixai sur la surface extérieure du large tube, une division en millimètres, dont le zéro répondait au niveau de l'orifice supérieur du tube métallique, au dedans du large tube, et qui s'étendait vers la partie supérieure de ce dernier. Je fixai verticalement, avec un peu de mastic, l'assemblage des deux tubes ainsi ajoutés au bras horizontal de mon appareil à vis, de manière que je pouvais l'enfoncer plus ou moins dans un vase contenant du mercure placé au dessous ; je l'enfonçais ainsi dans le mercure jusqu'à ce que je voyais paraître le sommet de la colonne de mercure dans le tube, et que je jugeais ce sommet répondant au bord même du tube métallique par son point le plus élevé, en regardant pour cela à travers et par dessus la partie du grand tube

qui restait au dehors du mercure. Le niveau du mercure dans le vase se trouvait alors au dessus de l'orifice du petit tube, et par conséquent du sommet de la colonne dans ce tube, d'un certain nombre de millimètres, qu'on comptait sur la division tracée le long du grand tube. On faisait, au reste, ces observations à la suite d'un enfoncement ou à la suite d'une élévation du tube composé, circonstances dans lequelles le frottement du mercure contre les parois devait s'exercer en sens contraire.

Le tube de fer sur lequel j'ai fait ces expériences avait $2^{mm},57$ de diamètre intérieur, ou $1^{mm},285$ du rayon, d'après le poids du mercure qu'il contenait sous une longueur de 20 millimètres; je m'assurai, avant de le mettre en expérience, que sa surface métallique intérieure, et surtout près des bords, était bien nette et sans aucune trace d'oxidation. En prenant une moyenne entre toutes les observations, je trouvai $3^{mm},25$ pour la dépression du mercure dans ce tube. Ce résultat, en y joignant la valeur $a^2 = 5,56$, que j'ai trouvée ci-dessus, pour la constante de l'action du mercure sur lui-même, par les observations sur les tubes amalgamés, donne pour la détermination de b, ou cos ω, relativement au mercure en contact avec le fer, d'après la formule générale de M. Poisson, citée plus haut, de l'élévation ou dépression des liquides dans les tubes capillaires, une équation à laquelle on satisfait en prenant $b = 0,8217$, et par là $\omega = 34°$ $45'$. Cet angle est un peu moindre que celui que le mercure présente en contact avec le verre, selon mes expériences, en sorte que l'action du fer sur le mer-

cure serait aussi un peu moindre que celle du verre.

Le tube de platine que j'ai employé pour des expériences semblables, avait, d'après le poids du mercure qu'il contenait $3^{mm},22$ de diamètre ou $1^{mm},61$ de rayon. Par une moyenne entre les différens résultats, je trouvai la dépression du mercure dans ce tube, au dessous du niveau extérieur, de $2^{mm},05$: l'équation qu'on en tire, en y joignant la valeur $a^2 = 5,56$, donne pour la valeur de b, ou cos ω, dans le contact du mercure avec le platine, $b = 0,6795$, et $= 47° 12'$. C'est un angle plus grand que celui qui a lieu au contact du verre, déduit tant de mes observations que de celles de M. Gay-Lussac. Le platine a, d'après cela, sur le mercure une action plus forte que le verre et que le fer. Ce résultat expliquerait l'avantage que M. Daniell a trouvé à garnir intérieurement l'orifice inférieur des tubes des baromètres, d'un anneau de platine pour empêcher que l'air ne s'insinuât entre les parois du tube et la colonne barométrique, de manière à détériorer à la longue le vide qui se trouve au dessus de la colonne, avantage qu'un anneau de fer ne pouvait procurer; car on conçoit que la supériorité d'action dont il s'agit doit produire un contact plus intime entre la surface du platine et le mercure, et par là opposer un plus grand obstacle au passage de l'air entre les deux surfaces.

Au reste, si les réflexions que j'ai proposées ci-dessus, sur l'action capillaire des corps solides, comparativement à celle que les liquides exercent, soit sur eux-mêmes, soit sur d'autres liquides, sont fondées, les résultats que les expériences nous ont donnés sur l'angle de contact du mercure avec le fer et le platine, ne doivent

pas être regardés comme la véritable mesure de leur action sur le mercure, telle qu'ils l'exerceraient, s'ils étaient liquides eux-mêmes. Et en effet, il ne paraît pas probable, *à priori*, que ces deux substances métalliques comme le mercure, et surtout le platine, plus dense que le mercure même, exercent sur lui une action si inférieure à celle que le mercure exerce sur lui-même, qu'au lieu qu'une paroi formée par ce liquide métallique, comme dans les tubes amalgamés, fait prendre au mercure en contact avec elle une surface concave, et en conséquence une élévation au dessus du niveau ; ces métaux, au contraire, laissent prendre au mercure, en contact avec eux, une surface convexe, en vertu de laquelle le mercure se déprime dans les tubes capillaires qui en sont formés.

On peut donc penser que c'est la qualité solide et l'obstacle que ces métaux opposent d'ailleurs, par leur grande cohésion, à l'amalgamation, qui les empêche de faire prendre au mercure, en leur contact, une surface concave et une élévation au dessus du niveau, comme ils seraient capables de le faire par la nature de leur substance. Et ce qui vient encore à l'appui de cette idée, c'est de voir que les métaux mêmes susceptibles de s'amalgamer avec le mercure, et qui s'y amalgament en effet par un contact prolongé, et élèvent alors le mercure auprès de leurs parois, lui laissent cependant prendre une surface convexe et une dépression, lorsqu'on les met simplement en contact avec lui, et avant qu'ils aient eu le temps de s'y amalgamer à leur surface, comme on l'a vu pour le tube de cuivre, et comme je l'ai

aussi remarqué sur des tubes de laiton et d'étain (1).

XII. J'ai annoncé qu'à l'occasion de ces recherches, relatives à l'action capillaire du mercure, de l'eau et du verre, je m'étais aussi occupé de quelques expériences sur l'action entre les corps gras ou huileux et l'eau. Pour cet objet, je crus, d'après les réflexions ci-dessus, devoir commencer par examiner celle relative à un corps huileux liquide, et je choisis l'huile d'olive; j'ai fait sur cette huile avec l'eau des expériences analogues à celles de M. Gay-Lussac, sur le mercure et l'eau, dans un tube de verre, savoir : j'ai observé l'élévation de l'eau dans un tube de verre, d'abord bien mouillé d'huile et dans lequel l'eau restait couverte d'une couche d'huile; la pesanteur spécifique de l'huile que j'ai employée était 0,908, à la température de 12° centig., à laquelle j'ai opéré. En calculant le résultat moyen des expériences par la formule de M. Poisson, relative à ce phénomène, j'ai trouvé, pour l'huile et l'eau, $a^2 b = -5{,}338$; d'après cela, si l'on adopte la valeur de a^2, relative à l'action de l'eau sur elle-même, déduite des expériences de M. Gay-Lussac, savoir : 15,13, on aura pour la valeur de b, au contact de la surface de l'eau avec une paroi d'huile, $b = -0{,}3528$, ce qui donne $\omega = 110^\circ\ 39'$, ou environ 111° pour l'angle que ferait la surface de l'eau avec la partie supérieure de

(1) D'après des expériences récentes de M. Degen (Annales de Poggendorff, 1836, n° 6), il paraîtrait que ce qui empêche en partie les corps solides d'exercer sur les liquides l'action capillaire qui leur appartiendrait, c'est un voile d'air qui adhère à leur surface, et qu'on peut en chasser par la chaleur; mais cela mériterait un examen ultérieur, et on a vu que ce n'est pas là le cas pour le verre et le mercure.

la paroi verticale d'un tube d'huile, et par conséquent environ 69° pour l'angle que la même surface ferait avec la partie inférieure de cette paroi. Cette surface serait donc concave et l'eau s'élèverait dans un tube d'huile, quoique le dernier des angles dont on vient de parler ne soit pas nul et que la paroi huileuse ne soit pas par conséquent susceptible d'être mouillée par l'eau. C'est là, je crois, le premier exemple bien constaté d'un tel cas, d'ailleurs prévu par la théorie, savoir, d'un liquide qui prend une surface concave au contact d'un autre corps, sans que les derniers élémens de sa concavité deviennent parallèles aux parois de celui-ci, c'est-à-dire sans le mouiller complétement. Quant à la valeur précise de l'angle au contact entre l'eau et l'huile, elle dépend, comme on voit, de celle qu'on attribue à a^2, dans l'action de l'eau sur elle-même; j'ai fait aussi à cette occasion quelques expériences, moi-même, sur l'élévation de l'eau dans les tubes capillaires bien mouillés par ce liquide, desquelles on déduirait pour a^2 une valeur un peu moindre que d'après les expériences de M. Gay-Lussac, savoir, 13,62, au lieu de 15,13. Si, pour avoir un résultat entièrement fondé sur mes expériences, on introduisait cette valeur dans celle de $a^2 b$ ci-dessus, on trouverait $b = -0,3919$, qui répond à $\omega = 113°$ environ, au lieu de 111°. J'ai trouvé, d'un autre côté, par l'élévation que l'huile que j'ai employée prenait, dans un tube mouillé de la même huile, que la valeur de a^2, pour l'action de cette huile sur elle-même, était 7,62; d'où il suit que son élévation dans un tube de rayon α serait

$$h = \frac{7,62}{\alpha} - \frac{1}{3}\alpha.$$

J'ai fait aussi des expériences sur la dépression du mercure dans un tube mouillé de la même huile, avec une couche d'huile par dessus; j'en déduisis $a^2 b = 3,61$, ce qui, avec la valeur $a^2 = 5,56$ donnée par mes expériences pour l'action du mercure sur lui-même, conduit à $b = 0,6485$, et par là $\omega = 49^\circ \frac{1}{2}$ environ pour l'angle au contact du mercure avec une paroi d'huile.

Pour essayer aussi l'action d'un corps huileux solide sur l'eau, j'employais un tube de verre revêtu intérieurement d'une couche de cire très mince, que j'avais obtenue en le mouillant tout chaud de cire fondue; d'après l'élévation que l'eau y prit, en calculant par la formule générale de l'élévation des liquides dans les tubes, et en admettant pour l'eau $a^2 = 15,13$, j'ai trouvé, pour la valeur de b, au contact de l'eau avec la cire, $b = -0,56$, ce qui répond à $\omega = 124^\circ$; si l'on prend pour l'eau $a^2 = 13,62$, on aurait $b = -0,624$ et $\omega = 128 \frac{1}{2}$; ces valeurs sont peu différentes de celles trouvées pour le contact de l'eau avec l'huile. Il est donc bien constaté que l'eau, sans mouiller complétement les substances huileuses, prend au contact avec elles une surface concave : aussi, ai-je trouvé qu'un corps gras, flottant dans l'eau, offre l'attraction apparente avec une paroi mouillée par l'eau, au lieu d'une répulsion qu'on a avancé avoir lieu dans ce cas. Le mercure, dans le tube de cire, m'a offert une dépression, d'après laquelle on aurait, au contact du mercure avec la cire, $b = 0,678$, ou $\omega = 47^\circ 19'$.

FIN DU TOME SOIXANTE-QUATRIÈME.

OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. AVRIL 1837

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	755,24	+ 2,7		754,92	+ 5,6		753,93	+ 7,4		754,45	+ 4,5		+ 7,9	— 0,3	Serein.	N. E.
2	755 22	+ 4,4		754,76	+ 7,5		754,04	+ 8,6		753,41	+ 6,1		+ 8,9	+ 0,2	Beau.	N. E.
3	750,92	+ 8,3		749,83	+12,3		749,31	+11,0		749,67	+ 7,4		+12,3	+ 0,4	Couvert.	S. O.
4	749,70	+ 6,4		749,26	+ 6,5		748,23	+ 6,9		746,75	+ 6,6		+ 7,2	+ 4,7	Pluie.	S. S. E.
5	743,61	+ 5,6		743,33	+ 6,5		742,31	+ 5,8		744,72	+ 2,0		+ 6,9	+ 4,5	Pluie abondante.	N. E.
6	748,45	+ 0,3		749,83	+ 0,8		750,77	+ 0,4		753,50	+ 1,2		+ 1,0	— 0,1	Neige.	N. N. E.
7	756,43	+ 2,4		756,54	+ 3,8		756,67	+ 3,1		758,90	+ 1,0		+ 4,3	— 0,3	Nuageux.	N. fort.
8	759,84	+ 1,4		759,31	+ 2,6		758,84	+ 2,6		759,63	+ 0,5		+ 2,9	+ 0,3	Couvert.	N. N. E. viol.
9	759,21	— 1,6		759,29	— 0,2		758,59	+ 0,6		759,07	— 1,0		+ 0,9	— 2,7	Couvert	N. N. E. viol.
10	757,70	— 1,3		756,47	+ 1,2		755,41	+ 1,8		754,48	— 0,2		+ 2,9	— 3,3	Eclaircies.	N. O.
11	750,99	+ 2,4		749,67	+ 5,5		748,45	+ 3,8		747,81	+ 1,0		+ 5,8	— 1,6	Nuageux.	S. S. O.
12	746,25	+ 3,0		746,05	+ 4,8		745,58	+ 5,3		746,37	+ 2,9		+ 6,0	— 1,3	Couvert.	E.
13	748,84	+ 4,5		748,51	+ 6,8		748,65	+ 7,5		751,21	+ 2,0		+ 7,5	+ 0,7	Eclaircies.	N. E.
14	752,62	+ 3,6		752,87	+ 4,3		752,31	+ 4,7		752,01	+ 1,6		+ 4,7	+ 0,6	Couvert.	E. N. E.
15	746,24	+ 6 8		745,10	+ 8,2		743,16	+ 7,4		741,64	+ 7,1		+ 8,2	— 0,5	Pluie.	S. S. E.
16	741,12	+ 4,5		742,40	+ 4,4		742,74	+ 6,8		745,90	+ 2,0		+ 7,0	+ 3,1	Couvert.	N. O.
17	748,04	+ 2,9		748,83	+ 4,2		749,16	+ 2,5		750,41	+ 2,8		+ 4,7	— 0,6	Couvert.	N. O. fort.
18	751,83	+ 5,8		753,14	+ 5,8		753,93	+ 6,1		755,63	+ 5,5		+ 6,3	+ 2,0	Couvert.	N.
19	755,81	+ 6,2		755,71	+ 7,2		755,13	+ 8,6		755,48	+ 6,9		+ 8,8	+ 4,4	Couvert.	N.
20	755,22	+ 9,9		751,38	+12,5		753,47	+13 1		753,90	+ 8,6		+13,8	+ 5,6	Nuageux.	O. S. O.
21	754,16	+ 6,4		754,63	+ 8,6		752,69	+10,6		751,67	+ 6,8		+12,1	+ 3,8	Couvert.	O.
22	747,75	+ 7,6		745,59	+ 7,2		741,30	+ 9,4		749,73	+ 5,0		+ 9,4	+ 6,0	Pluie.	S. violent
23	752,09	+ 8,0		753,03	+11,8		753,01	+11,0		752,61	+ 7,0		+12,2	+ 2,5	Nuageux.	O.
24	750,41	+ 7,0		750,49	+10,3		750,16	+13,3		752,10	+ 8,5		+13,7	+ 3,4	Beau.	. N. E.
25	755,27	+11,0		755,83	+15,1		756,00	+15,1		757,71	+10,8		+15,8	+ 6,5	Nuageux.	O.
26	756,34	+10,6		755,69	+12,6		754,65	+14,1		754,81	+ 9,3		+14,1	+ 9,0	Couvert.	S. S. O.
27	755,33	+11,9		754,28	+13,3		753,62	+ 7,8		753,67	+ 8,2		+14,4	+ 7,0	Nuageux.	O. S. O.
28	751,62	+10,5		750,10	+11,0		748 10	+ 9,5		746,75	+ 9,8		+11,0	+ 5,0	Couvert.	S.
29	747,39	+12,0		746,89	+14,0		745,72	+13,0		746,17	+13,2		+14,1	+ 8,4	Couvert.	S. O.
30	749,77	+14,0		750,06	+15,4		750,26	+17,3		752,90	+12,0		+17,3	+12,0	Couvert.	S. O.
1	753,65	+ 2,9		753,34	+ 4,7		752,81	+ 4,8		753,46	+ 2,7		+ 5,5	+ 0,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	749,70	+ 5,0		749,67	+ 6,4		749,26	+ 6,6		750,04	+ 4,0		+ 7,3	+ 1,2	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 7,800
3	752,01	+ 9,9		751,66	+11,9		750,85	+12,1		751,82	+ 9,1		+13,4	+ 6,4	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 6,252
	751,78	+ 5,9		751,56	+ 7,7		750,97	+ 7,8		751,77	+ 5,3		+ 8,7	+ 2,6	Moyenne du mois + 5,7.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.



FIN DE LA TABLE.





